

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-062893

(43)Date of publication of application : 18.03.1991

(51)Int.Cl.

C10M167/00
// C10M159/16
(C10M167/00
C10M129:93
C10M129:95
C10M133:56
C10M133:58
C10M133:54
C10M149:22
C10M159:16
C10M137:10
C10M129:10
C10M133:04
C10M135:20
C10M137:02
C10M137:04)
(C10M159/16
C10M145:04
C10M149:22)
C10N 10:04
C10N 30:04
C10N 30:10
C10N 40:25

(21)Application number : 02-087599

(71)Applicant : EXXON CHEM PATENTS INC

(22)Date of filing : 03.04.1990

(72)Inventor : FETTERMAN JR GLEN PAUL
SCHETELICH ALAN ALVIN

(30)Priority

Priority number : 89 332906 Priority date : 03.04.1989 Priority country : US

(54) IMPROVED LOW ASH LUBRICANT COMPOSITION FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an improved low ash lubricant composition capable of reducing the deposition of carbon on an engine and containing a long chain hydrocarbon-substituted (di) carboxylic acid or an oil soluble salt of an ester thereof, a polyamine, a Mannich condensation product, an antioxidant and a specific thiophosphorate.

CONSTITUTION: An improved low ash lubricant composition comprises (A) (i) a 2-10C long chain hydrocarbon-substituted (di)carboxylic acid(anhydride) or an oil soluble salt of an ester thereof, amide, etc., (ii) a 2-10C polyamine and (iii) a Mannich condensation product, (B) an oil soluble antioxidant and (C) dihydrocarbyl dithiophosphorate with the lubricating oil having a level of the total sulfated ash content(SASH) of less than 0.6 wt.% and a weight ratio of SASH: an ash-free dispersing agent being 0.01:1 to 0.2:1.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-62893

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)3月18日

C 10 M 167/00

8217-4H※

審査請求 未請求 請求項の数 31 (全 57 頁)

⑮ 発明の名称 内燃機関用の改良された低灰分潤滑組成物

⑯ 特 願 平2-87599

⑰ 出 願 平2(1990)4月3日

優先権主張 ⑱ 1989年4月3日 ⑲ 米国(US) ⑳ 332906

㉑ 発 明 者 グレン・ボール・フエ 米国ニュージャージー州モリス・ブレインズ、マラバーデ
ツタマン・ジュニア イス・ロード33

㉒ 発 明 者 アラン・アルビン・シ 米国ニュージャージー州スコッチ・ブレインズ、エツジウ
エテリック ヴッド・テラス2294

㉓ 出 願 人 エクソン・ケミカル・ 米国ニュージャージー州リンデン、イースト・リンデン・
パテンツ・インコーポ アベニュー1900
レイテッド

㉔ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

内燃機関用の改良された低灰分潤滑組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 主たる量の潤滑粘度の油と、

(A) (i) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジカルボン酸又はその無水物若しくはエステル、油溶性塩、アミド、イミド、オキサゾリン及びエステル又はその混合物；(ii) ポリアミンを直接結合して有する長鎖脂肪族炭化水素；(iii) モル比率の長鎖炭化水素置換フェノールを 1～2.5モルのホルムアルデヒド及び 0.5～2モルのポリアルキレンポリアミンと縮合させて生成されたマンニッヒ縮合生成物；及び(A-4) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジカルボン酸又はその無水物若しくはエステルを適宜ヒドロカルビル置換しうるアミノフェノールと反応させて長鎖炭化水素置換された

アミド若しくはイミド含有フェノール中間アダクトを生成させ、かつモル比率の長鎖炭化水素置換されたアミド若しくはイミド含有フェノール中間アダクトを 1～2.5モルのホルムアルデヒド及び 0.5～2モルのポリアミンと縮合させて生成されたマンニッヒ縮合生成物よりなる群から選択され、上記(i)、(ii)及び(iii)における長鎖炭化水素置換基がC₂～C₁₀、たとえばC₂～C₅モノオレフィンの重合体であり、前記オレフィン重合体が 1,000～5,000の数平均分子量を有する少なくとも1種の油溶性の無灰分散剤の少なくとも2重量%と；

(B) 酸化防止上有効量の少なくとも1種の油溶性酸化防止剤と；

(C) ヒドロカルビル基がそれぞれ平均して少なくとも3個の炭素原子を有する少なくとも1種の油溶性ジヒドロカルビルジチオホスホレート物質と

からなり、潤滑油が 0.6重量%未満の全硫酸化灰分(SASH)レベル及び 0.01 : 1～0.2 :

- 1のSASH:無灰分分散剤の重量比を特徴とする低硫酸化灰分の重質ディーゼルクランケース潤滑油組成物。
- (2) 油溶性酸化防止剤が油溶性フェノール化合物、油溶性硫化有機化合物、油溶性アミン酸化防止剤、油溶性有機硼酸塩、油溶性有機亜硫酸塩、油溶性有機磷酸塩、油溶性有機ジチオ磷酸塩及びその混合物よりなる群から選択される少なくとも一員からなる請求項1記載の組成物。
- (3) 油溶性酸化防止剤が實質的に金属フリーである請求項2記載の組成物。
- (4) 油溶性酸化防止剤が實質的に無灰分であって、1重量%以下の硫酸化灰分値を特徴とする請求項2記載の組成物。
- (5) 油溶性酸化防止剤が少なくとも1種の硫化されたアルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物からなり、少なくとも1個のヒドロキシル基と、100~250℃の温度にて硫化剤と反応させた同じ芳香族環に結合した少なくとも1個のC₆~C₂₀アルキル基とを有する請求項1記載の組成物。

- 3 -

- 均分子量を有するポリイソブチレンから誘導される請求項2記載の組成物。
- (11) SASH:無灰分分散剤濃縮の重量比が0.03:1~0.1:1である請求項10記載の組成物。
- (12) 無灰分分散剤が、(a) 1,500~3,000の数平均分子量を有するC₂~C₁₀モノオレフィンのオレフィン重合体をC₄~C₁₀モノ不飽和酸物質と反応させて生成され、この生成物質を生成させるべく使用される反応混合物に存在する前記オレフィン重合体の1分子当たり少なくとも平均0.8個のジカルボン酸生成部分を有するヒドロカルビル置換されたC₄~C₁₀モノ不飽和ジカルボン酸生成物質と、(b) アミン、アルコール、アミノアルコール及びその混合物より群から選択される求核性反応体との生成物からなる請求項1記載の組成物。
- (13) 求核性反応体がアミンからなる請求項12記載の組成物。
- (14) アミンが1分子当たり2~60個の炭素原

- 5 -

- 物。
- (6) 硫化されたアルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物が少なくとも2重量%の量で使用される請求項5記載の組成物。
- (7) ジヒドロカルビルジチオ磷酸塩物質が金属系からなり、この金属が第I族金属、第II族金属、Al、Sn、Pb、Mo、Mn、Co及びNiよりなる群から選択される少なくとも1種の金属からなる請求項1記載の組成物。
- (8) ジヒドロカルビルジチオ磷酸塩物質におけるヒドロカルビル基が、それぞれ3~18個の炭素原子を有するアルキルからなる請求項7記載の組成物。
- (9) 金属がZnからなる請求項8記載の組成物。
- (10) 無灰分分散剤が平均2~60個の炭素原子と1~12個の窒素原子とをポリアミンの1分子当りに有するポリアルキレンポリアミンのポリイソブチレンスクシンイミドからなり、前記ポリイソブチレン部分が1,150~3,000の数平

- 4 -

- 均分子量を有するポリイソブチレンから誘導される請求項2記載の組成物。
- (15) アミンがポリアルキレンポリアミンからなり、アルキレン基がそれぞれ2~6個の炭素原子を有すると共に、ポリアルキレンポリアミンが1分子当たり2~9個の窒素原子を有する請求項14記載の組成物。
- (16) アミンがポリエチレンポリアミンからなる請求項15記載の組成物。
- (17) ヒドロカルビル置換された酸生成物質が、反応混合物に使用されたオレフィン重合体の1モル当たり0.8~2モルのコハク酸部分を有する請求項12記載の組成物。
- (18) 各無灰分分散剤が0.05~2.0重量%の酸素を含有する請求項17記載の組成物。
- (19) オレフィン重合体がポリイソブチレンからなる請求項12~18のいずれか一項に記載の組成物。
- (20) オレフィン重合体の数平均分子量が1,500~3,000であり、かつアミンがポリエチ

- 6 -

レンポリアミンからなる請求項19記載の組成物。

- (21) SASHレベルが 0.2~0.45 重量%である請求項20記載の組成物。
- (22) SASH:無灰分分散剤の比が 0.02 : 1~0.15 : 1である請求項21記載の組成物。
- (23) 組成物がさらに高分子量の炭化水素重合体粘度指数向上剤を含む請求項22記載の組成物。
- (24) (A)(i) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジカルボン酸又はその無水物若しくはエステル、油溶性塩、アミド、イミド、オキサゾリン及びエステル又はその混合物；
(ii) ポリアミンを直接結合して有する長鎖脂肪酸炭化水素；(iii) モル比率の長鎖炭化水素置換フェノールを 1~2.5モルのホルムアルデヒド及び 0.5~2モルのポリアルキレンポリアミンと縮合させて生成されたマンニッヒ縮合生成物；及び(A-4) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジカルボン酸又はその無水物若し

くはエステルを適宜ヒドロカルビル置換しうるアミノフェノールと反応させて長鎖炭化水素置換されたアミド若しくはイミド含有フェノール中間アダクトを生成させ、かつモル比率の長鎖炭化水素置換されたアミド若しくはイミド含有フェノール中間アダクトを 1~2.5モルのホルムアルデヒド及び 0.5~2モルのポリアミンと縮合させて生成されたマンニッヒ縮合生成物よりなる群から選択され、上記(i)、(ii)及び(iii)における長鎖炭化水素基が C₂~C₁₀、たとえば C₂~C₅ モノオレフィンの重合体であり、前記オレフィン重合体が 1,000~5,000の数平均分子量を有する少なくとも1種の油溶性の無灰分分散剤の10~40重量%と；

(B) 少なくとも1種の 3~40重量%の油溶性酸化防止剤と；

(C) ヒドロカルビル基がそれぞれ平均して少なくとも3個の炭素原子を有する少なくとも1種の 5~15重量%の油溶性ジヒドロカルビル

- 7 -

ジチオ磷酸物質と；

(D) 添加剤パッケージ濃度物における全硫酸化灰分値(SASH)及び前記濃度物における無灰分分散剤の濃度が前記無灰分分散剤の1重量部当り 0.01~0.2重量部のSASHである30~80重量%のベース油とからなることを特徴とする添加剤パッケージ濃度物。

- (25) 1重量%未満の硫黄含有量を有する通常液体の燃料と組合せてディーゼルエンジンに使用するのに適した重質ディーゼルクランクケース潤滑油の性能を向上させるに際し、0.6重量%未満の前記潤滑油における全硫酸化灰分(SASH)レベルと 0.01~0.2:1の SASH:無灰分分散剤の重量比とを与えるよう潤滑油の金属含有量を調節すると共に、前記潤滑油には

(A)(i) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジカルボン酸又はその無水物若しくはエステルの油溶性塩、アミド、イミド、オキサゾ

リン及びエステル又はその混合物；(ii) ポリアミンを直接結合して有する長鎖脂肪酸炭化水素；(iii) モル比率の長鎖炭化水素置換フェノールを 1~2.5モルのホルムアルデヒド及び 0.5~2モルのポリアルキレンポリアミンと縮合させて生成されたマンニッヒ縮合生成物；及び(A-4) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジカルボン酸又はその無水物若しくはエステルを適宜ヒドロカルビル置換しうるアミノフェノールと反応させて長鎖炭化水素置換されたアミド若しくはイミド含有フェノール中間アダクトを生成させ、かつモル比率の長鎖炭化水素置換されたアミド若しくはイミド含有フェノール中間アダクトを 1~2.5モルのホルムアルデヒド及び 0.5~2モルのポリアミンと縮合させて生成されたマンニッヒ縮合生成物よりなる群から選択され、上記(i)、(ii)及び(iii)における長鎖炭化水素基が C₂~C₁₀、たとえば C₂~C₅ モノオレフィンの重合体であり、前記オレフィン重合体が 1,000~5,000

- 8 -

- 9 -

- 10 -

の数平均分子量を有する少なくとも1種の油溶性の無灰分分散剤の少なくとも2重量%と、

(B) 酸化防止上有効量の少なくとも1種の油溶性酸化防止剤と、

(C) ヒドロカルビル基がそれぞれ平均して少なくとも3個の炭素原子を有する少なくとも1種の油溶性ジヒドロカルビルジチオ炭酸物質と

を与えることを特徴とする重質ディーゼルクラシケース潤滑油の性能を向上させる方法。

(26) 米国石油協会CE仕様に合致するのに適した重質ディーゼル潤滑油を製造するに際し、0.6重量%未満の前記潤滑油における全硫酸化灰分(SASH)レベルと0.01~0.2:1のSASH:無灰分分散剤の重量比とを与えるよう潤滑油の金属含有量を調節すると共に、前記潤滑油には

(A) (i) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジカルボン酸又はその無水物若しくはエステル、アミド、イミド、オキサゾ

リン及びエステル又はその混合物；(ii) ポリアミンを直接結合して有する長鎖脂肪族炭化水素；(iii) モル比率の長鎖炭化水素置換フェノールを1~2.5モルのホルムアルデヒド及び

0.5~2モルのポリアルキレンポリアミンと縮合させて生成されたマンニツヒ縮合生成物；及び(A-4) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジカルボン酸又はその無水物若しくはエステルを適宜ヒドロカルビル置換しうるアミノフェノールと反応させて長鎖炭化水素置換されたアミド若しくはイミド含有フェノール中間アダクトを生成させ、かつモル比率の長鎖炭化水素置換されたアミド若しくはイミド含有フェノール中間アダクトを1~2.5モルのホルムアルデヒド及び0.5~2モルのポリアミンと縮合させて生成されたマンニツヒ縮合生成物よりなる群から選択され、上記(i)、(ii)及び(iii)における長鎖炭化水素基がC₂~C₁₀、たとえばC₂~C₅モノオレフィンの重合体であり、前記オレフィン重合体が1,000~5,000

- 11 -

の数平均分子量を有する少なくとも1種の油溶性無灰分分散剤の少なくとも2重量%と、

(B) 酸化防止上有効量の少なくとも1種の油溶性酸化防止剤と、

(C) ヒドロカルビル基がそれぞれ平均して少なくとも3個の炭素原子を有する少なくとも1種の油溶性ジヒドロカルビルジチオ炭酸物質と

を与えることを特徴とする重質ディーゼル潤滑油の製造方法。

(27) 密着トップランドピストンを備える少なくとも1個のシリンダを設けたディーゼルエンジンに使用するのに適した重質ディーゼルクラシケース潤滑油の性能を向上させるに際し、0.6重量%未満の前記潤滑油における全硫酸化灰分(SASH)レベルと0.01~0.2:1のSASH:無灰分分散剤の重量比とを与えるよう潤滑油の金属含有量を調節すると共に、前記潤滑油には

(A) (i) 長鎖炭化水素置換されたモノー

及びジカルボン酸又はその無水物若しくはエステル、アミド、イミド、オキサゾリン及びエステル又はその混合物；(ii) ポリアミンを直接結合して有する長鎖脂肪族炭化水素；(iii) モル比率の長鎖炭化水素置換フェノールを1~2.5モルのホルムアルデヒド及び

0.5~2モルのポリアルキレンポリアミンと縮合させて生成されたマンニツヒ縮合生成物；及び(A-4) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジカルボン酸又はその無水物若しくはエステルを適宜ヒドロカルビル置換しうるアミノフェノールと反応させて長鎖炭化水素置換されたアミド若しくはイミド含有フェノール中間アダクトを生成させ、かつモル比率の長鎖炭化水素置換されたアミド若しくはイミド含有フェノール中間アダクトを1~2.5モルのホルムアルデヒド及び0.5~2モルのポリアミンと縮合させて生成されたマンニツヒ縮合生成物よりなる群から選択され、上記(i)、(ii)及び(iii)における長鎖炭化水素基がC₂~C₁₀、

- 12 -

- 13 -

- 14 -

たとえば $C_2 \sim C_5$ モノオレフィンの重合体であり、前記オレフィン重合体が 1,000～5,000 の数平均分子量を有する少なくとも1種の油溶性の無灰分分散剤の少なくとも2重量%と、

(B) 酸化防止上有効量の少なくとも1種の油溶性酸化防止剤と、

(C) ヒドロカルビル基がそれぞれ平均して少なくとも3個の炭素原子を有する少なくとも1種の油溶性ジヒドロカルビルジチオ麟酸物質と

を与えることを特徴とする重質ディーゼルクランクケース潤滑油の性能を向上させる方法。

(28) ディーゼルエンジンが、0.3重量%未満の硫黄含有量を有する通常液体の燃料と組合せて使用するのに適した請求項27記載の方法。

(29) 通常液体の燃料がメタノールからなる請求項28記載の方法。

(30) 潤滑油クランクケースと少なくとも1個の密着トップランドピストンとを設けたディーゼルエンジンにおいて、前記クランクケース

には潤滑上有効量の潤滑油組成物を含ませ、前記潤滑油組成物は潤滑粘度の主要の油と、

(A) (i) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジカルボン酸又はその無水物若しくはエステル、油溶性塩、アミド、イミド、オキサゾリン及びエステル又はその混合物；(ii) ポリアミンを直接結合して有する長鎖脂肪族炭化水素；(iii) モル比率の長鎖炭化水素置換フェノールを 1～2.5モルのホルムアルデヒド及び 0.5～2モルのポリアルキレンポリアミンと縮合させて生成されたマンニヒ縮合生成物；及び(A-4) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジカルボン酸又はその無水物若しくはエステルを適宜ヒドロカルビル置換しうるアミノフェノールと反応させて長鎖炭化水素置換されたアミド若しくはイミド含有フェノール中間アダクトを生成させ、かつモル比率の長鎖炭化水素置換されたアミド若しくはイミド含有フェノール中間アダクトを 1～2.5モルのホルムアルデヒド及び 0.5～2モルのポリアミンと

- 15 -

縮合させて生成されたマンニヒ縮合生成物よりなる群から選択され、上記(i)、(ii)及び(iii)における長鎖炭化水素基が $C_2 \sim C_{10}$ 、たとえば $C_2 \sim C_5$ モノオレフィンの重合体であり、前記オレフィン重合体が 1,000～5,000 の数平均分子量を有する少なくとも1種の油溶性の無灰分分散剤の少なくとも2重量%と、

(B) 酸化防止上有効量の少なくとも1種の油溶性酸化防止剤と、

(C) ヒドロカルビル基がそれぞれ平均して少なくとも3個の炭素原子を有する少なくとも1種の油溶性ジヒドロカルビルジチオ麟酸物質と

からなり、潤滑油が 0.01～0.5 重量%の全硫酸化灰分(SASH)レベルと 0.01 : 1～0.2 : 1のSASH:無灰分分散剤の重量比とを特徴とするディーゼルエンジン。

(31) ディーゼルエンジンが、0.3重量%未満の硫黄含有量を有する通常液体の燃料と組合せて使用するのに適した請求項30記載のディ

- 16 -

ーゼルエンジン。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、エンジンの炭素沈着における顕著な減少を示す潤滑油組成物に関する。より詳細には本発明は、ディーゼルエンジンに使用するのに適しかつ高分子量の無灰分分散剤と油溶性酸化防止剤と油溶性ジヒドロカルビルジチオ麟酸塩とを含む有する低い全硫酸化灰分潤滑油組成物に向けられる。

〔従来の技術〕

特にディーゼルエンジン車両における最小のエンジン沈着物と低い潤滑油消費率との改善を示す潤滑油組成物を提供することが工業の目的である。

従来使用されている潤滑油添加剤のうち、ジヒドロカルビルジチオ麟酸塩類はモータ油における複效の機能、すなわち酸化防止、バアリング腐蝕防止、及び弁列における過度の圧力/摩擦保護を果す。

- 17 -

- 18 -

初期の特許は、ジアルキルジチオリン酸亜鉛と組合せてポリイソブテニルスクシンイミド分散剤を使用する組成物を例示しており、これらはたとえば洗剤、粘度増大剤、錆止剤などの他の慣用の添加剤と共に潤滑油組成物中に用いられる。これら初期の開示の典型例は、米国特許第 3,018,247号、第 3,018,250号及び第 3,018,291号である。

燃は触媒コンバータの触媒毒であり、かつ亜鉛自身は硫酸化灰分の原因となるので、当業界はこの種の亜鉛-炭素含有モータ油成分を減少させ或いは除去することを際求している。炭素含有の潤滑剤添加物を減少させることに向けられた従来技術の例は、米国特許第 4,147,640号、第 4,330,420号及び第 4,639,234号である。

米国特許第 4,147,640号は改善された酸化防止性及び耐摩耗性を有する潤滑油に関し、これらは6~8個の炭素原子と約1~3個のオレフィン系二重結合とを有するオレフィン系炭化水素を硫酸化及び硫化水素と同時に反応させた後、得られた反

応中間体をさらにオレフィン炭化水素と反応させることにより得られる。これらの添加剤は一般に、たとえば過塩基性金属洗剤、ポリイソブテニルスクシンイミド分散剤及びフェノール系酸化防止剤のような慣用の他の油添加剤と組合せて使用されると開示されている。亜鉛添加剤の量を著しく減少させて「低灰分」若しくは「無灰分」の潤滑剤組成物を生成せうと開示されているが、これらの特許はZn系-灰分を意味し、全SASHレベルでないことは明らかである。

米国特許第 4,330,420号は、相乗的量のジアルキルジフェニルアミン酸化防止剤と硫化ポリオレフィンとを含ませる結果、向上した酸化安定性を有する低灰分の低炭含有モータ油に関するものである。これら2種の添加剤の間の相乗作用は、ジチオリン酸亜鉛の形態における炭の減少量を補うと開示されている。充分配合されたモータ油は、2~10重量%の無灰分分散剤と0.5~5重量%の上記マグネシウム若しくはカルシウム洗剤塩(少なくとも0.1%のマグネシウム若しくはカルシウム

- 19 -

を与える)と0.5~2.0重量%のジアルキルジチオリン酸亜鉛と0.2~2.0重量%のジアルキルジフェニルアミン酸化防止剤と0.2~4重量%の硫化ポリオレフィン酸化防止剤と2~10重量%の第一エチレンアロピレンVⅠ向上剤と2~10重量%の第二VⅠ向上剤とで構成され、第三VⅠ向上剤はメタクリレート三元重合体及び残部のベース油とで構成されると言われる。

米国特許第 4,639,324号公報は金属ジチオリン酸塩が酸化防止剤としては有用であるが灰分の原因となると開示しており、さらに8~36個の炭素原子を有する少なくとも1種の脂肪族オレフィン系不飽和炭化水素を硫酸化及び少なくとも1種の脂肪酸エステルと同時に反応させて反応中間体を得、これを次いで他の硫酸化及びシクロペンタジエン若しくは低級C₁~C₄アルキル置換シクロペンタジエン二量体と反応させることにより作成された反応生成物からなる無灰分酸化防止剤を開示している。潤滑組成物におけるこれら添加剤は一般に、たとえば中性及び過塩基性のカルシウム若しくは

- 20 -

マグネシウムアルカリスルホネート、分散剤及びフェノール系酸化防止剤のような他の慣用の油添加剤と共に使用されると開示されている。この発明の添加剤を使用する場合には亜鉛添加剤の量を著しく減少させて、「低灰分」若しくは「無灰分」の潤滑剤組成物を生成せうと開示されている。この場合も、この米国特許はZn由来の灰分を意味し、全SASHでないことは明らかである。

したがって、ワニス形成及び腐蝕を抑制することにより、このワニス及び腐蝕が開閉部閉塞及び可動部品におけるクリアランスの減少を最小化させて内燃機関の効率に及ぼす悪影響を最小化させるべく、金属洗剤がモータ油に使用されている。

米国特許第 4,069,791号は過塩基性アルカリ土類金属化合物の少量における鉱物油ベースと、ジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛(ZDDP)と、置換トリアルカノールアミン化合物とからなる低灰分の鉱物潤滑油組成物に関するものであり、ZDDP化合物の少なくとも50%はジアルカリー

- 21 -

- 22 -

ルジチオ磷酸亜鉛で構成されて、MS IIC 錆試験及び L-38 パリング藍量損失試験に合格する配合モータ油を生成させる。この特許は、過塩基性カルシウム洗剤と ZDDP とトリアルカノールアミンとを含有すると共に粘度指数向上性、酸化防止性、分散性及び消泡性を付与する未特定の慣用の潤滑油添加剤をも含有する 3 種の油組成物を例示している。例示された組成物はそれぞれ、開示された Ca 及び Zn 濃度に対し約 0.66 重量%の SASH レベルを有する。ディーゼルモータ油組成物については例示されていない。

米国特許第 4,153,562 号は酸化防止剤に関するものであって、比較的低い灰分含有量の自動車クランクケース組成物における重質用途を目的とした配合潤滑油につき特に有用であると開示され、ここで酸化防止剤は硫化アルキルフェノールのホスホリジチオエートとたとえばスチレンのような不飽和化合物との縮合によって製造される。これら酸化防止剤は、潤滑油組成物中において 0.3~1.25 重量%のレベルで例示され（実施例 3）、

- 23 -

きない。

米国特許第 4,165,292 号公報は、過塩基性金属化合物が自動車クランクケース潤滑剤にて効果的な錆止を与えると共に過塩基性添加剤がたとえば無灰分油におけるように存在しない場合、又はこの種の添加剤がたとえば「低灰分」油におけるように減少量で存在する場合、錆発生が重大な問題になると開示している。この種の錆に対する要求は、ASTM シーケンス IIC エンジン試験で評価される。この特許は、油溶性の塩基性有機窒素化合物（上記塩基性値を有する）と 12~50 個の炭素原子を有するアルケニル若しくはアルキル置換コハク酸とからなる無灰分形成の腐蝕若しくは錆防止剤を開示している。塩基性有機窒素化合物及びカルボン酸化合物は、所望の錆止特性を達成するために一緒に使用することが必要とされる。最良の結果は、存在する置換コハク酸の中性塩を形成するのに要する量よりも過剰の量を用いて達成される。

米国特許第 4,502,970 号は、潤滑油分散剤と過

これはさらに約 2.65 重量% (a. i.) の硫酸化ポリイソブテニルスクシンイミド分散剤と約

0.06 重量%の過塩基性スルホン酸マグネシウム洗剤抑制剤としての Mg と約 0.10 重量%のジアルキルジチオ磷酸亜鉛摩耗防止剤（混合 C₄/C₅ アルキル基を有する）としての Zn とを含有する。

米国特許第 4,157,972 号公報は、無鉛燃料及び無灰分潤滑組成物に対する傾向が金属有機洗剤に対する非金属（無灰分）代替物の調査を必要とすることを示しており、テトラヒドロピリミジル置換化合物に関するものであって無灰分塩基及び錆防止剤として有用であると開示されている。この特許の実施例は、フォード V8 ワニス試験（第 I 表）における各種の潤滑油組成物の性能を、過潤室内錆試験（第 II 表）における「低灰分」若しくは「無灰分」として呼ばれる他の組成物の性能と比較している。「低灰分」組成物の SASH レベルは報告されておらず、金属洗剤-及び ZDDP-成分につき示された情報からは決定することがで

- 24 -

塩基性金属洗剤とジアルキルジチオ磷酸亜鉛摩耗防止添加剤と無水ポリイソブテニルコハク酸とを上記の量で含有する改良クランクケース潤滑油組成物に関する。3 重量%のポリイソブテニルスクシンイミド分散剤と無水ポリイソブテニルコハク酸と過塩基性金属スルホン酸塩若しくは過塩基性硫化石炭酸塩洗剤とジアルキルジチオ磷酸亜鉛摩耗防止剤をベース油中にそれぞれ 3.0、3.0、2.0、1.0 及び 91.0 重量%の量で含有する潤滑油組成物の例が開示されている。

ヨーロッパ特許第 24,146 号は銅酸化防止剤を含有する潤滑油組成物に関し、1.0 重量%の 400 TBN スルホン酸マグネシウム（9.2 重量%のマグネシウムを含有する）と 0.3 重量%の 250 TBN 石炭酸カルシウム（9.3 重量%のカルシウムを含有する）とジアルキルジチオ磷酸亜鉛とを含有する潤滑油組成物における銅酸化防止剤を例示しており、全ジアルキルジチオ磷酸亜鉛においてアルキル基又はこれらの基の混合物は 4~5 個の炭素原子を有すると共に銅 P₂S₅ を約 65% の

- 25 -

- 26 -

イソブチルアルコールと反応させ、かつ35%のアミルアルコールとの混合物と反応させて潤滑組成物中に1.0重量%の燐レベルを与えることにより作成される。

公開英特許出願第2,062,672号は硫化アルキルフェノールと油溶性カルボキシル分散剤とからなる添加剤組成物に関し、この分散剤は少なくとも1300の数平均分子量を有する炭化水素基を有して、灰分生成洗剤と組合せることが開示されている。

しかしながら、乗用車及び軽質トラック用の潤滑油組成物を重質ディーゼル用を目的とする潤滑油に交換するのは極めて困難である。

R. D. ヘルカンブのSAEテクニカル・ペーパー・シリーズ、論文No.831720(1983)は、重質ディーゼルエンジンにおける油消費を抑制するための各種の潤滑剤組成物の相対的能力を測定するエンジン試験法につき開発研究を報告している。この論文が示すところでは、ディーゼルエンジンピストンにおけるクラウンランド沈着物の実験室

分析は高分子量エステルを含有する有機結合剤が存在することを示し、さらにこの論文は油中の酸化生成物が沈着物に見られる結合剤の先駆体となりうることを示唆している。油消費の早過ぎる喪失を防止するには、改良された酸化防止剤が重要となりうることが示されている。

A. A. シェテリッヒのSAEテクニカル・ペーパー・シリーズ、論文No.831722(1983)は、P.C-1型の重質ディーゼル潤滑油性能に関する潤滑油パラメータの作用につき報告している。過去30年間にわたり重質ディーゼル油工業における傾向は硫酸化灰分レベルを1960年代の2.5重量%硫酸化灰分(SASH)から北米の典型約0.8~1重量%のSASHレベルまで低下させ、それに依じてHD油の全燐量(TBN)D2896値を20以上の数値から現在北米で典型的な7~10のTBN値まで低下させていることに注目される。このようなSASH及びTBNレベルにおける低下は、論文によれば、無灰分ディーゼル洗剤及び無灰分分散剤を包含する無灰分成分の性能向上に

- 27 -

基因する。ディーゼルエンジン試験においてはピストン沈着物若しくは油消費のレベルとSASH若しくはTBNレベルとの間に顕著な相関関係が見られず、約1~2%のSASHレベルに対し約8~17%のTBNレベルである。これに対し、無灰分成分処理のレベルとピストン沈着物の量(92%信頼レベルにおける)及び油消費(98%信頼レベルにおける)との間には顕著な相関関係が見られた。これら論文によれば、この相関関係は約

0.5%未満の平均消費レベルを有するディーゼル燃料に向けられることに注目される。さらに、灰分の蓄積レベルはより高温度のエンジン領域で加速されることも示される。この論文が結論したところでは、97%の信頼レベルにおいて、油消費とピストン沈着物(特にトップランド沈着物)との間には相関関係が存在し、次の2種の減少に基づく油消費の増大に基因すると思われる：(1)これらの沈着物はトップランドを下方方向に流過する量を減少させてピストンの頂部リングの背後におけるガス負荷を減少させ、次いで油消費を高め、

- 28 -

さらに(2)トップランド沈着物によりピストンシリンダのライナの孔研磨を増大させ、次いでこれは研磨された孔通路に沿ったシリンダの燃焼室中への油の移動により油消費を高める。したがって、この論文はトップランド沈着物を減少させ、したがって油消費を減少させるには、油中の灰分減少を追求すべきであると結論している。

この1983年のシェテリッヒの論文は2種の試験油の組成を報告しており、そのそれぞれは約1%のSASHと10及び9のTBNレベルとをそれぞれ有し、各配合油は過塩素性の金属洗剤を亜鉛原料と一緒に含有する。

J. A. マックギーハンのSAE論文No.831721、第4,848-4,869頁(1984)は、トップランド沈着物と燃料硫黄と潤滑油粘度とがディーゼルエンジンの油消費及びシリンダの孔研磨に対する作用を検討する一連の重質ディーゼルエンジン試験の結果を要約している。さらに、これらの論文が示すところでは、過度のトップランド沈着物は高い油消費とシリンダの孔研磨とを生ぜしめるが、シ

- 29 -

- 30 -

リンダ版の研磨は低アルカリ値の油における腐蝕により高硫黄燃料でも生ずると付け加えている。したがって、これら論文は、油が孔研磨の腐蝕を最小化するのに十分なアルカリ度を与えるべきであると結論としている。さらに、これら論文が報告するところでは、AVL-Mark. TZ 875 (ターボチャージ) の 120 時間試験にて 0.2% 燃料硫黄と組合せて試験した 0.01 % 硫酸化灰分の実験油は最小のトップランド沈着物と極めて低い油消費とを与え、これは「極めて効果的な無灰分阻止剤」に基因すると言われる。この後者の成分については、それ以上規定されていない。さらに、この論文の第 4 図に示されたデータからは、灰分レベルを 1% 未満に減少させる油消費の利点がないと思われる。何故なら、エンジンにおける油消費が実際には SASH を 1% から 0.01 % まで低下させた際により上りたからである。このことは、油の腐蝕作用から生ずる孔研磨の結果として油消費を防止するのに十分なアルカリ度を得るには、低い顕著な SASH レベルを必要とするという見

解を裏付けている。

マックギーハンが結論したところでは、トップランドにおける沈着物は油消費と相関するが潤滑剤の硫酸化灰分には直接関係せず、したがってこれら沈着物はクランクケース油組成により抑制しうると記載している。

〔発明の要点〕

本発明によれば、多量成分としての潤滑粘度の油と、少量成分としての (A) 少なくとも約 2 重量% の少なくとも 1 種の高分子量無灰分分散剤、(B) 酸化防止上有効量の少なくとも 1 種の油溶性酸化防止剤、及び (C) 少なくとも 1 種の油溶性ジヒドロカルビルジチオ燐酸塩摩擦防止剤とからなる低硫酸化灰分の重質ディーゼル潤滑油組成物が提供され、ここで潤滑油は約 0.6 重量% SASH 未満の全硫酸化灰分 (SASH) レベルと約 0.01 ~ 約 0.2 : 1 の SASH : 分散剤の重量比とを特徴とする。

驚くことに今回、本発明の低灰分潤滑油は重質ディーゼルエンジンにて極めて減少したクラウン

- 31 -

ランド沈着物を達成すると共に、産業上許容しうる油につき所望される性能特性をさらに維持することが突止められた。特に本発明は、驚くことに 1987 年 4 月に発効した近代的な極めて厳格な重質ディーゼル潤滑油仕様、すなわち米国石油協会の CE 仕様に合格する低灰分組成物を与えることが判明した。したがって本発明は米国石油協会 CE 仕様に合格するのに適した重質ディーゼル潤滑油の製造方法を提供し、この方法は前記潤滑油における全硫酸化灰分 (SASH) レベルを約 0.6 重量% 未満にすると共に、SASH : 分散剤の重量比を 0.01 : 1 ~ 約 0.2 : 1 にするよう潤滑油の金属含有量を調節し、かつ前記潤滑油中に (A) 少なくとも約 2 重量% の少なくとも 1 種の高分子量無灰分分散剤と、(B) 酸化防止上有効量の少なくとも 1 種の油溶性酸化防止剤と、(C) 摩擦防止上有効量の少なくとも 1 種の油溶性ジヒドロカルビルジチオ燐酸塩物質とを含有させ、ここで前記ジチオ燐酸塩におけるヒドロカルビル基のそれぞれは平均して少なくとも 3 個の炭素原子を有

- 32 -

する。

さらに本発明は、少なくとも 1 個の密着トップランドピストンを備えたディーゼルエンジンに使用するのに適し、好ましくは 1 重量% 未満の硫黄含有量を有する通常液体の燃料油により駆動させるのに適した重質ディーゼル潤滑油の性能を向上させる方法をも提供し、この方法は前記潤滑油における全硫酸化灰分 (SASH) レベルを約 0.6 重量% 未満にすると共に、SASH : 分散剤の重量比を 0.01 : 1 ~ 約 0.2 : 1 にするよう潤滑油の金属含有量を調節すると共に前記潤滑油中に (A) 少なくとも約 2 重量% の少なくとも 1 種の高分子量無灰分分散剤と、(B) 酸化防止上有効量の少なくとも 1 種の油溶性酸化防止剤と、(C) 摩擦防止上有効量の少なくとも 1 種の油溶性ジヒドロカルビルジチオ燐酸塩とを含有させ、ここで前記ジチオ燐酸塩におけるヒドロカルビル基のそれぞれは平均して少なくとも 3 個の炭素原子を有する。

- 33 -

- 34 -

成分 A

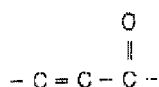
本発明に有用な無灰分の窒素若しくはエステル含有分散剤は、(i) 長鎖炭化水素置換モノー及びジ-カルボン酸又はその無水物若しくはエステルの油性性塩、アミド、イミド、オキサゾリン及びエステル又はその混合物；(ii) ポリアミンを直接結合して有する長鎖脂肪族炭化水素；(iii) ほぼモル割合の長鎖炭化水素置換フェノールを約 1~2.5モルのホルムアルデヒド及び約 0.5~2モルのポリアルキレンポリアミンと縮合させて生成されたマンニツヒ縮合生成物；並びに(A-4) 長鎖炭化水素置換モノー及びジ-カルボン酸又はその無水物若しくはエステルを適宜ヒドロカルビル置換しうるアミノフェノールと反応させて長鎖炭化水素置換されたアミド若しくはイミド含有フェノール中間アダクトを生成させ、かつほぼモル割合の長鎖炭化水素置換アミド若しくはイミド含有フェノール中間アダクトを約 1~2.5モルのホルムアルデヒド及び約 0.5~2モルのポリアミンと縮合させて生成されたマンニツヒ縮合

生成物よりなる群から選択される一員で構成され、上記(i)、(ii)及び(iii)における長鎖炭化水素基はC₂~C₁₀、たとえばC₂~C₅モノオレフィンの重合体であり、この重合体は約1,000~約5,000の数平均分子量を有する。

(A)(i) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジ-カルボン酸又はエステル若しくは無水物とアミン、アルコール、アミノアルコール及びその混合物よりなる群から選択されるその求核性反応体との油性性塩、アミド、イミド、オキサゾリン及びエステル。長鎖ヒドロカルビル重合体置換されたモノー若しくはジ-カルボン酸物質、すなわち本発明に用いられる酸、酸無水物若しくは酸エステルは長鎖炭化水素重合体(一般にポリオレフィン)とモノ不飽和カルボキシル反応体との反応生成物を包含し、前記モノ不飽和カルボキシル反応体は(i)モノ不飽和C₄~C₁₀ジカルボン酸〔好ましくは(ii)カルボキシル基が隣位(すなわち隣接する炭素原子に位置する)であるもの、及び(b)前記隣接炭素原子の少なくとも一方、

- 35 -

好ましくは両方が前記モノ不飽和の部分であるもの〕；(ii)たとえば上記(i)の無水物又はC₁~C₅アルコール誘導モノー若しくはジ-エステルのような(i)の誘導体；(iii)炭素-炭素二重結合が構造式：



のカルボキシ基に共役結合したモノ不飽和C₃~C₁₀モノカルボン酸；及び(iv)たとえば上記(iii)のC₁~C₅アルコール誘導モノエステルのような(iii)の誘導体よりなる群から選択される少なくとも一員で構成される。重合体との反応に際し、モノ不飽和カルボキシル反応体のモノ不飽和は飽和される。たとえば、無水マレイン酸は重合体置換された無水コハク酸となり、またアクリル酸は重合体置換されたプロピオン酸となる。

典型的には、添加される重合体1モル当たり約0.7~約4.0モル(たとえば0.8~2.8モル)、好ましくは約1.0~約2.0モル、特に好ましくは

約1.1~約1.7モルの前記モノ不飽和カルボキシル反応体を反応器に添加する。

一般に、重合体の全部はモノ不飽和カルボキシル反応体と反応せず、反応混合物は酸置換されていない重合体を含有する。重合体置換されたモノー若しくはジ-カルボン酸物質(本明細書中では「官能価」重合体若しくはポリオレフィンとも称する)、酸置換されていないポリオレフィン及びその他任意の高分子副生物、たとえば燐酸化ポリオレフィン(本明細書中では「非官能価」重合体とも称する)を、本明細書中では総称して「生成残留物」又は「生成混合物」と称する。酸置換されていない重合体は、典型的には反応混合物から除去されず(何故なら、この種の除去は困難であり、かつ産業上不可能なためである)、かつモノ不飽和カルボキシル反応体が除去された生成混合物をアミン若しくはアルコールとのその後の反応につき以下に説明するように使用して分散剤を作成させる。

反応に添加された重合体(これは反応を受けて

- 36 -

- 37 -

- 38 -

も受けなくてもよい)の1モル当りに反応したモノ不飽和カルボキシル反応体の平均モル数の特性化を、ここでは官能価と称する。この官能価は、(i)水酸化カリウムを用いる得られた生成混合物の鹼化数の測定；及び(ii)当業界で周知された技術を用いる添加重合体の数平均分子量に基づく。官能価は、単に得られた生成混合物について規定される。得られた生成混合物に含有される前記反応重合体の量はその後に変化させ(すなわち当業界で知られた技術により増大させ若しくは減少させ)うるが、この種の改変は上記のような官能価を変化させない。ここで用いる「重合体置換されたモノカルボン酸物質」及び「重合体置換されたジカルボン酸物質」という用語は、この種の改変を受けても受けなくても生成混合物を意味することを意図する。

したがって、重合体置換されたモノー及びジカルボン酸物質の官能価は典型的には少なくとも約0.5、好ましくは少なくとも約0.8、特に好ましくは少なくとも約0.9であり、典型的には約

0.5~約2.8(たとえば0.6~2)、好ましくは約0.8~約1.4、特に好ましくは約0.9~約1.3の範囲で変化する。

この種のモノ不飽和カルボキシル反応体の例は、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、クロルマレイン酸、無水クロルマレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、並びにこれらの低級アルキル化(たとえばC₁~C₄アルキル)酸エステル、たとえばマレイン酸メチル、フマル酸エチル、フマル酸メチルなどである。

モノ不飽和カルボキシル反応体と反応して反応体Aを形成する好適オレフィン重合体は、多モル量のC₂~C₁₀(たとえばC₂~C₅)モノオレフィンからなる重合体である。この種のオレフィンはエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンテン、オクテン-1、スチレンなどを包含する。重合体は、たとえばポリイソブチレンのような単独重合体、並びにたとえばエチレンとプロピレン；ブチレンとイソブチレン；プロピレ

- 39 -

ンとイソブチレン；などのようなこれらオレフィンの2種若しくはそれ以上の共重合体とすることができ。イソブチレンとブテン-1とブテン-2との混合物の重合により製造される重合体の混合物、たとえば約40%までのモノマー単位がブテン-1及びブテン-2から誘導されたものであるポリイソブチレンがその例であり、かつ好適なオレフィン重合体である。他の共重合体は、少モル量(たとえば1~10モル%)の共重合体モノマーがC₄~C₁₀非共役ジオレフィンである共重合体、たとえばイソブチレンとブタジエンとの共重合体、或いはエチレンとプロピレンと1,4-ヘキサジエンとの共重合体などを包含する。

或る場合には、オレフィン重合体は完全に飽和された、たとえばエチレン-プロピレン共重合体とすることもでき、これは分子量を調整するための調節剤として水素を用いるチーグラー-ナッタ合成により製造される。

一般に、反応体Aの生成に使用されるオレフィン重合体は約1,000~約5,000、好ましくは約

- 40 -

1,150~4,000、より好ましくは約1,300~約

3,000、特に好ましくは約1,500~約3,000の数平均分子量を有する。特に有用なオレフィン重合体は約1,300~約2,500の範囲の数平均分子量を有し、重合体連鎖1個当りほぼ1個の末端二重結合を有する。本発明で有用な極めて有力である分散剤添加物の特に有用な出発物質は、約40%までのモノマー単位がブテン-1及び(又は)ブテン-2から誘導されたポリイソブチレンである。この種の重合体の数平均分子量は数種の公知技術により決定することができる。この種の便利な決定方法はゲル透過クロマトグラフィー(GPC)であって、分子量分布の情報をもさらに与える

[W. W. ヤウ、J. J. カークランド及びD. D. フライ、「モダン・サイズ・エクスクルージョン・リキッド・クロマトグラフィー」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ社、ニューヨーク(1979)。

一般にオレフィン重合体は約1.0~4.5、より典型的には約1.5~3.0の分子量分布(重量平均

- 41 -

- 42 -

分子重と数平均分子重との比、すなわち $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ を有する。

重合体は、各種の方法によりモノ不飽和カルボキシル反応体と反応させることができる。たとえば、重合体を先ず最初に重合体の重量に対し約 1～8重量%、好ましくは 3～7重量%の塩素若しくは臭素までハロゲン化（すなわち塩素化若しくは臭素化）することができ、これは塩素若しくは臭素を重合体中に 80～250℃の温度、好ましくは 110～160℃、たとえば 120～140℃にて約 0.5～10時間、好ましくは 1～7時間にわたり通過させる。ハロゲン化された重合体を次いで充分量のモノ不飽和カルボキシル反応体と 100～250℃、一般に約 180～235℃にて約 0.5～10時間、たとえば 3～8時間にわたり反応させて、得られた生成物がハロゲン化重合体 1モル当り所望モル数のモノ不飽和カルボキシル反応体を含有するようにする。この一般的方法は米国特許第 3,087,436号、第 3,172,892号、第 3,272,746号などに教示されている。或いは、重合体とモノ不

飽和カルボキシル反応体とを混合し、かつ加熱しながら塩素を熱物質に添加する。この種の方法は米国特許第 3,215,707号、第 3,231,587号、第 3,912,764号、第 4,110,349号、第 4,234,435号及び英国特許第 1,440,219号公報に開示されている。

代案として、重合体とモノ不飽和カルボキシル反応体とを高められた温度で接触させて、熱「エン」反応を生ぜしめることもできる。熱「エン」反応は米国特許第 3,361,673号及び第 3,401,118号に従来記載されており、その開示全体を参考のためここに引用する。

好ましくは本発明で用いる重合体は、対応の重合体検量曲線を用いる高温度ゲル透過クロマトグラフィーにより測定して 5重量%未満、より好ましくは 2重量%未満、特に好ましくは 1重量%未満の約 300より低い分子量を有する重合体分子からなる重合体フラクションを含有する。この種の好適重合体は、特に無水マレイン酸を不飽和酸反応体として用いた場合に沈降を減少させながら反

- 43 -

応生成物の製造を可能にすることが判明した。上記のように製造された重合体が約 5重量%以上のこの種の低分子重合体フラクションを含有する場合は、この重合体を先ず最初に慣用手段により処理して低分子重合体フラクションを所望レベルまで除去した後エン反応を開始させ、好ましくはその後重合体を選択された不飽和カルボキシル反応体と接触させる。たとえば重合体を好ましくは不活性ガス（たとえば窒素）ストリッピングしながら高温度にて減圧下に加熱することにより低分子重合体成分を蒸発させ、次いでこれを蒸発処理容器から除去することができる。この種の熱処理の正確な温度、圧力及び時間は、たとえば重合体の数平均分子重、除去すべき低分子重合体フラクションの量、用いる特定モノマーなどの因子に応じて広範囲に変化することができる。一般に、約 60～100℃の温度、及び約 0.1～0.9気圧の圧力、並びに約 0.5～20時間（たとえば 2～8時間）の時間で充分である。

この方法において、選択された重合体及びモノ

- 44 -

不飽和カルボキシル反応体、並びに使用する場合ハロゲン（たとえば塩素ガス）を、所望の重合体置換されたモノー若しくはジカルボン酸物質を生成するのに有効な時間及び条件下で接触させる。一般に、重合体及びモノ不飽和カルボキシル反応体を通常約 0.7: 1～4: 1、好ましくは約 1: 1～2: 1の不飽和カルボキシル反応体と重合体とのモル比にて高められた温度、一般に約 120～260℃、好ましくは約 160～240℃にて接触させる。添加されるハロゲンとモノ不飽和カルボキシル反応体とのモル比も変化することができ、一般に約 0.5: 1～4: 1、より典型的には約 0.7: 1～2: 1（たとえば約 0.9～1.4: 1）の範囲である。一般に、反応は攪拌しながら約 1～20時間、好ましくは約 2～8時間にわたって行なわれる。

ハロゲンの使用により、ポリオレフィン（たとえばポリイソブチレン）の約 65～95重量%がモノ不飽和カルボン酸反応体と反応する。ハロゲン若しくは触媒を用いずに熱反応を行なうと、一般に

- 45 -

- 46 -

ポリイソブチレンの約50〜75重量%しか反応しない。塩素化は反応性を増大させるよう作用する。便利には、モノー若しくはジ−カルボン酸生成単位とポリオレフィンとの上記官能価の比(たとえば1.1〜1.8など)はポリオレフィンの全量、すなわち生成物を製造するために使用される反応ポリオレフィンと未反応ポリオレフィンとの合計に基づいている。

反応は、好ましくは O_2 及び水の実質的不存在下で行なわれ(競合副反応を防止するため)、この目的で乾燥 N_2 ガス若しくはその他の反応条件下で不活性なガスの雰囲気中に行なうことができる。これら反応体は別々に或いは一緒に混合物として反応領域に添加することができ、反応を連続式、半連続式若しくはバッチ式で行なうことができる。一般に必要ではないが、反応は液体希釈剤若しくは溶剤、たとえば鉱物潤滑油、トルエン、キシレン、ジクロロベンゼンなどの炭化水素希釈剤の存在下で行なうこともできる。このように生成された重合体置換モノー若しくはジ−カルボン

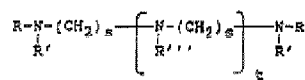
酸物質は液体反応混合物から、たとえばこの反応混合物を所望に反応したとえば N_2 のような不活性ガスでストリップングして未反応の不飽和カルボキシル反応体を除去した後に回収することができる。

所望ならば、オレフィン重合体とモノ不飽和カルボキシル反応体とを反応させるための触媒若しくは促進剤[オレフィン重合体とモノ不飽和カルボキシル反応体とをハロゲン(たとえば塩素)の存在下若しくは不存在下のいずれで接触させてもよい]を反応領域中に用いることができる。この種の触媒若しくは促進剤はTi、Zr、V及びAlのアルコキシド、並びにニッケル塩(たとえばNiアセトアセトネート及びNiアイオダイド)を包含し、これら触媒若しくは促進剤は一般に反応媒体の質量に基づき約1〜5,000重量ppmの量で用いられる。

ヒドロカルビル置換モノー及びジ−カルボン酸物質と反応させるための求核性反応体として有用なアミン化合物は、少なくとも2個の反応性アミ

- 47 -

ノ基を有するもの、すなわち第一及び第二アミノ基を有するものである。これらは、分子中に約2〜60個、好ましくは2〜40個(たとえば3〜20個)の金属原子と約1〜20個、好ましくは3〜12個、特に好ましくは3〜9個の窒素原子とを有するポリアミンを包含する。これらアミンはヒドロカルビルアミンとすることができ、或いはその他の基、たとえばヒドロキシ基、アルコキシ基、アミド基、ニトリル、イミダゾリン基などを含むヒドロカルビルアミンとすることもできる。1〜6個、好ましくは1〜3個のヒドロキシ基を有するヒドロキシアミンが特に有用である。好適アミンは一般式:

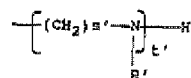


(1)

[式中、R、R'、R''及びR'''は独立して水素;
 $C_1 \sim C_2$ 5 直鎖若しくは分枝鎖アルキル基;
 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ $C_2 \sim C_6$ アルキレン基;
 $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロキシアミノアルキレン基; 及

- 48 -

び $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ $C_2 \sim C_6$ アルキレン基よりなる群から選択され、かつR'''はさらに式:



(II)

の成分で構成することもでき、ここでR'は上記の意味を有し、かつs及びs'は2〜6、好ましくは2〜4の同一若しくは異なる数とすることができ、さらにt及びt'は同一若しくは異なるものとしてすることができ、0〜10、好ましくは2〜7、特に好ましくは3〜7の数値を有し、ただしt及びt'の合計は15以下である]

を有するものを包含する脂肪族飽和アミンである。容易な反応を確保するにはR、R'、R''、R'''、s、s'、t及びt'は典型的には少なくとも1個の第一若しくは第二アミノ基、好ましくは少なくとも2個の第一若しくは第二アミノ基を有する式Iの化合物を与えるのに充分な方法で選択するのが好適である。これは、前記R、R'、R''若しくは

- 49 -

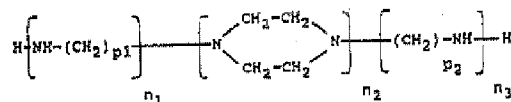
- 50 -

R' 基の少なくとも1種を水素として選択することにより、或いは式 I における R'' が H である場合または II 成分が第二アミノ基を有する場合には少なくとも1とすることにより達成することができる。上記式における特に好適なアミンは式 I により示され、かつ少なくとも2個の第一アミノ基と少なくとも1個、好ましくは少なくとも3個の第二アミノ基とを有する。

適するアミン化合物の例は、限定はしないが次のものを包含する：1, 2-ジアミノエタン；1, 3-ジアミノプロパン；1, 4-ジアミノブタン；1, 6-ジアミノヘキサン；ポリエチレンアミン、たとえばジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン；ポリプロピレンアミン、たとえば1, 2-プロピレンジアミン；ジ-（1, 2-プロピレン）トリアミン；ジ-（1, 3-プロピレン）トリアミン；N, N-ジメチル-1, 3-ジアミノプロパン；ジ-（2-アミノエチル）エチレンジアミン；N, N-ジ-（2-ヒドロキシエチル）-1, 3-

-プロピレンジアミン；3-ドデシルオキシプロピルアミン；N-ドデシル-1, 3-プロパンジアミン；トリス-ヒドロキシメチルアミノメタン（THAM）；ジイソプロパノールアミン；ジエタノールアミン；トリエタノールアミン；モノ-、ジ-及びトリ-タロウアミン；アミノモルホリン、たとえばN-（3-アミノプロピル）モルホリン；及びその混合物。

他の有用なアミン化合物は次のものを包含する：たとえば1, 4-ジ-（アミノメチル）シクロヘキサンのような脂環式ジアミン、及びたとえばイミダゾリンのような複素環式窒素化合物、並びに一般式（II）：



〔式中、P₁ 及び P₂ は同一若しくは異なるものであって、それぞれ1～4の整数であり、かつ n₁、n₂ 及び n₃ は同一若しくは異なるも

- 51 -

なるものであって、それぞれ1～3の整数である〕

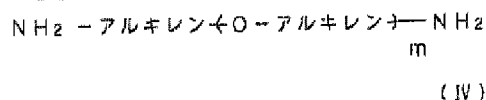
のN-アミノアルキルピペラジン。限定はしないが、この種のアミンの例は2-ペンタデシルイミダゾリン；N-（2-アミノエチル）ピペラジンなどを包含する。

アミン化合物の市販混合物も有利に使用することができる。たとえば、アルキレンアミンを製造するための1つの方法は、アルキレンジハライド（たとえば二塩化エチレン若しくは二塩化プロピレン）をアンモニアと反応させて窒素対がアルキレン基により結合されたアルキレンアミンの複合混合物を生成させ、たとえばトリエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン及び異性体ピペラジンのような化合物を生成させることである。平均して1分子当たり約5～7個の窒素原子を有する低コストのポリ（エチレンアミン）化合物が、たとえば「ポリアミン H」、「ポリアミン 400」、「ダウポリアミン E-100」などの商品名で市販されている。

- 53 -

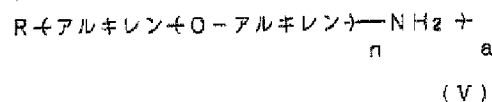
- 52 -

さらに、有用なアミンはたとえば式：



〔式中、mは約3～70、好ましくは10～35の数値を有する〕

及び、式：



〔式中、「n」は約1～40の数値を有し、ただし全nの合計は約3～約70、好ましくは約8～約35であり、さらにRは10個までの炭素原子を有する多価飽和炭化水素基であって、R基における置換基の個数は「a」の数値により示され、これは3～6の数値である〕

を有するようなポリオキシアルキレンポリアミンを包含する。式（IV）若しくは（V）におけるアルキレン基は約2～7個、好ましくは約2～4個の炭素原子を有する直鎖若しくは分枝鎖とするこ

- 54 -

とができる。

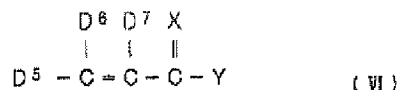
上記式(IV)若しくは(V)のポリオキシアルキレンポリアミン、好ましくはポリオキシアルキレンジアミン及びポリオキシアルキレントリアミンは約200〜約4000、好ましくは約400〜約2000の範囲の平均分子量を有することができる。好適ポリオキシアルキレンポリアミンはポリオキシエチレン及びポリオキシプロピレンジアミンを包含し、さらに約200〜約2000の範囲の平均分子量を有するポリオキシプロピレントリアミンを包含する。ポリオキシアルキレンポリアミンは市販されており、かつたとえばジェファソン・ケミカル・カンパニー社から「ジェファミンD-230、D-400、D-1000、D-2000、T-403」などの商品名で得ることができる。

本発明に有用な他のアミンは米国特許第

3,445,441号公報に記載されており、その開示全体を参考のためここに引用する。

特に有用なアミンの種類は本出願人による1987年11月30日付け出願の米国特許第126,405号に開

示されたポリアミド及び関連アミンであり、これらは式：



〔式中、Xは硫黄若しくは酸素であり、Yは $-OD^8$ 、 $-SD^8$ 又は $-ND^8$ (D^8) であり、さらに D^5 、 D^6 、 D^7 、 D^8 及び D^9 は同一若しくは異なるものであって水素又は置換若しくは未置換ヒドロカルビルである〕

のポリアミンと α 、 β -不飽和化合物との反応生成物からなっている。脂肪族、脂環式、芳香族、複素環式などのいずれのポリアミンも使用しうるが、ただしこれはアクリル二重結合に対し付加して、たとえば式VIのアクリル型化合物におけるカルボニル基 ($-C(O)-$) により或いは式VIのチオアクリル型化合物におけるチオカルボニル基 ($-C(S)-$) によりアミド化することができるものとする。

式VIにおける D^5 、 D^6 、 D^7 、 D^8 及び D^9

- 55 -

がヒドロカルビルである場合、これらの基はアルキル、シクロアルキル、アリール、アルカリール、アラルキル若しくは複素環式基とすることができ、これらはアミドアミンの製造につき選択される条件下で反応混合物の任意の成分に対し実質的に不活性な基で置換することもできる。この種の置換基はヒドロキシ、ハロゲン(たとえばCl、F、I、Br)、 $-SH$ 及びアルキルチオを包含する。 $D^5 \sim D^9$ の1種若しくはそれ以上がアルキルである場合、この種のアルキル基は直鎖若しくは分枝鎖とすることができ、一般に1〜20個、好ましくは1〜10個、特に好ましくは1〜4個の炭素原子を有する。この種のアルキル基の例はメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、ヘキサデシル、オクタデシルなどである。 $D^5 \sim D^9$ の1種若しくはそれ以上がアリールである場合、このアリール基は一般に6〜10個の炭素原子を有する(たとえばフェニル、ナフチル)。

- 57 -

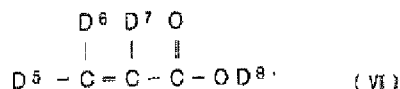
- 56 -

$D^5 \sim D^9$ の1種若しくはそれ以上がアルカリールである場合、このアルカリール基は一般に約7〜20個の炭素原子、好ましくは7〜12個の炭素原子を有する。この種のアルカリール基の例はトリル、*m*-エチルフェニル、*o*-エチルトリル及び*m*-ヘキシルトリルである。 $D^5 \sim D^9$ の1種若しくはそれ以上がアラルキルである場合、このアリール成分は一般にフェニル又は($C_1 \sim C_6$)アルキル置換フェノールよりなり、かつアルキル成分は一般に1〜12個、好ましくは1〜6個の炭素原子を有する。この種のアラルキル基の例はベンジル、*o*-エチルベンジル及び4-イソブチルベンジルである。 $D^5 \sim D^9$ の1種若しくはそれ以上がシクロアルキルである場合、このシクロアルキル基は一般に3〜12個、好ましくは3〜6個の炭素原子を有する。この種のシクロアルキル基の例はシクロプロピル、シクロブチル、シクロヘキシル、シクロオクチル及びシクロドデシルである。 $D^5 \sim D^9$ の1種若しくはそれ以上が複素環式基である場合、この複素環式基は一般に少なく

- 58 -

とも1個の6~12員の環を有する化合物よりなり、1個若しくはそれ以上の環炭素原子が酸素若しくは窒素により置換される。この種の複素環式基の例はフリル、ピラニル、ピリジル、ピペリジル、ジオキサニル、テトラヒドロフリル、ピラジニル及び1,4-オキサジニルである。

ここで用いる α , β エチレン系不飽和カルボキシル化合物は次式:

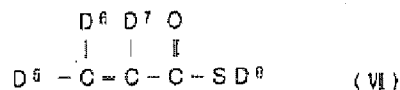


[式中、 D^5 、 D^6 、 D^7 及び D^8 は同一若しくは異なるものであって水素又は置換若しくは未置換の上記ヒドロカルビルである]

を有する。この種の式VIを有する α , β エチレン系不飽和カルボキシル化合物の例はアクリル酸、メタクリル酸、並びにアクリル酸及びメタクリル酸、2-ブテン酸、2-ヘキセン酸、2-デセン酸、3-メチル-2-ヘブテン酸、3-メチル-2-ブテン酸、3-フェニル-2-プロペン酸、

3-シクロヘキシル-2-ブテン酸、2-メチル-2-ブテン酸、2-プロピル-2-プロペン酸、2-イソプロピル-2-ヘキセン酸、2,3-ジメチル-2-ブテン酸、3-シクロヘキシル-2-メチル-2-ペンテン酸、2-プロペン酸のメチル、エチル、イソプロピル、 n -ブチル及びイソブチルエステル、2-プロペン酸メチル、2-メチル-2-プロペン酸メチル、2-ブテン酸メチル、2-ヘキセン酸エチル、2-デセン酸イソプロピル、2-ペンテン酸フェニル、2-プロペン酸 n -ブチル、2-プロペン酸オクタデシル、2-デセン酸ドデシル、2,3-ジメチル-2-ブテン酸シクロプロピル、3-フェニル-2-プロペン酸メチルなどである。

ここで用いる α , β エチレン系不飽和カルボン酸チオエステル化合物は、次式:



[式中、 D^5 、 D^6 、 D^7 及び D^8 は同一若しくは異なるものであって水素又は置換若しくは未置換ヒドロカルビルである]

を有する。式IXを有する α , β -エチレン系不飽和カルボキシアミドの例は2-ブテンアミド、2-ヘキセンアミド、2-デセンアミド、3-メチル-2-ヘブテンアミド、3-メチル-2-ブテンアミド、3-フェニル-2-プロペンアミド、3-シクロヘキシル-2-ブテンアミド、2-メチル-2-ブテンアミド、2-プロピル-2-プロペンアミド、2-イソプロピル-2-ヘキセンアミド、2,3-ジメチル-2-ブテンアミド、3-シクロヘキシル-2-メチル-2-ペンテンアミド、 N -メチル-2-ブテンアミド、 N , N -ジエチル-2-ヘキセンアミド、 N -イソプロピル-2-デセンアミド、 N -フェニル-2-ペンテンアミド、 N - n -ブチル-2-プロペンアミド、 N -オクタデシル-2-プロペンアミド、 N , N -ジドデシル-2-デセンアミド、 N -シクロプロピル-2,3-ジメチル-2-ブテンア

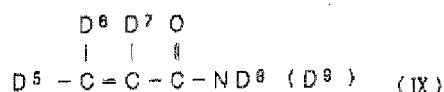
- 59 -

- 60 -

くは異なるものであって水素又は上記の置換若しくは未置換ヒドロカルビルである]

を有する。この種の式VIIを有する α , β -エチレン系不飽和カルボン酸チオエステルの例はメチルメルカプト2-ブテノエート、エチルメルカプト2-ヘキセノエート、イソプロピルメルカプト2-デセノエート、フェニルメルカプト2-ペンテノエート、 n -ブチルメルカプト2-プロベノエート、オクタデシルメルカプト2-プロベノエート、ドデシルメルカプト2-デセノエート、シクロプロピルメルカプト2,3-ジメチル-2-ブテノエート、メチルメルカプト3-フェニル-2-プロベノエート、メチルメルカプト2-プロベノエート、メチルメルカプト2-メチル-2-プロベノエートなどである。

ここで用いる α , β エチレン系不飽和カルボキシアミド化合物は、次式:

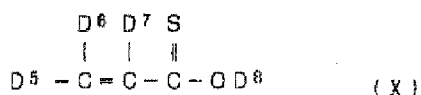


- 61 -

- 62 -

ミド、N-メチル 3-フェニル-2-プロペンアミド、2-プロペンアミド、2-メチル-2-プロペンアミド、2-エチル-プロペンアミドなどである。

ここで用いる α 、 β エチレン系不飽和チオカルボン酸化合物は、次式：



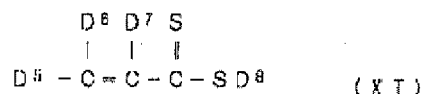
〔式中、 D^5 、 D^6 、 D^7 及び D^8 は同一若しくは異なるものであって水素又は上記の置換若しくは未置換ヒドロカルビルである〕

を有する。式Xを有する α 、 β -エチレン系不飽和チオカルボン酸化合物の例は

2-ブテンチオン酸、2-ヘキセンチオン酸、2-デセンチオン酸、3-メチル-2-ヘブテンチオン酸、3-メチル-2-ブテンチオン酸、3-フェニル-2-プロベンチオン酸、3-シクロヘキシル-2-ブテンチオン酸、2-メチル-2-ブテンチオン酸、2-プロビル-2-プロベンチ

オン酸、2-イソプロビル-2-ヘキセンチオン酸、2、3-ジメチル-2-ブテンチオン酸、3-シクロヘキシル-2-メチル-2-ペンテンチオン酸、2-プロベンチオン酸、2-プロベンチオン酸メチル、2-メチル 2-プロベンチオン酸メチル、2-ブテンチオン酸メチル、2-ヘキセンチオン酸エチル、2-デセンチオン酸イソプロビル、2-ペンテンチオン酸フェニル、2-プロベンチオン酸セブチル、2-プロベンチオン酸オクタデシル、2-デセンチオン酸ドデシル、2、3-ジメチル-2-ブテンチオン酸シクロプロビル、3-フェニル-2-プロベンチオン酸メチルなどである。

本発明で用いる α 、 β エチレン系不飽和ジチオン酸及び酸エステル化合物は、次式：



〔式中、 D^5 、 D^6 、 D^7 及び D^8 は同一若しくは異なるものであって水素又は上記の置換若

- 63 -

若しくは未置換ヒドロカルビルである〕

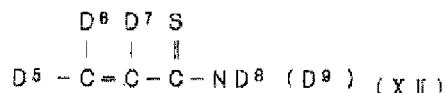
を有する。式XIの α 、 β -エチレン系不飽和ジチオン酸及び酸エステルの例は、

2-ブテンジチオン酸、2-ヘキセンジチオン酸、2-デセンジチオン酸、3-メチル-2-ヘブテンジチオン酸、3-メチル-2-ブテンジチオン酸、3-フェニル-2-プロベンジチオン酸、3-シクロヘキシル-2-ブテンジチオン酸、2-メチル-2-ブテンジチオン酸、2-プロビル-2-プロベンジチオン酸、2-イソプロビル-2-ヘキセンジチオン酸、2、3-ジメチル-2-ブテンジチオン酸、3-シクロヘキシル-2-メチル-2-ペンテンジチオン酸、2-プロベンジチオン酸、2-プロベンジチオン酸メチル、2-メチル 2-プロベンジチオン酸メチル、2-ブテンジチオン酸メチル、2-ヘキセンジチオン酸エチル、2-デセンジチオン酸イソプロビル、2-ペンテンジチオン酸フェニル、2-プロベンジチオン酸セブチル、2-プロベンジチオン酸オクタデシル、2-デセンジチオン酸ドデシル、2、

- 64 -

3-ジメチル-2-ブテンジチオン酸シクロプロビル、3-フェニル-2-プロベンジチオン酸メチルなどである。

ここで用いる α 、 β エチレン系不飽和チオカルボキシアミド化合物は、次式：



〔式中、 D^5 、 D^6 、 D^7 、 D^8 及び D^9 は同一若しくは異なるものであって水素又は上記の置換若しくは未置換ヒドロカルビルである〕

を有する。式XIIの α 、 β -エチレン系不飽和チオカルボキシアミドの例は

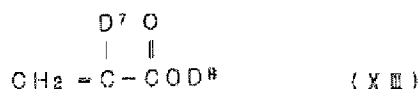
2-ブテンチオアミド、2-ヘキセンチオアミド、2-デセンチオアミド、3-メチル-2-ヘブテンチオアミド、3-メチル-2-ブテンチオアミド、3-フェニル-2-プロベンチオアミド、3-シクロヘキシル-2-ブテンチオアミド、2-メチル-2-ブテンチオアミド、2-プロビル-2-プロベンチオアミド、2-イソプロビル

- 65 -

- 66 -

-2-ヘキセンチオアミド、2,3-ジメチル-2-ブテンチオアミド、3-シクロヘキシル-2-メチル-2-ペンテンチオアミド、N-メチル-2-ブテンチオアミド、N,N-ジエチル-2-ヘキセンチオアミド、N-イソプロピル-2-デセンチオアミド、N-フェニル-2-ペンテンチオアミド、N-tert-ブチル-2-プロペンチオアミド、N-オクタデシル-2-プロペンチオアミド、N,N-ジデシル-2-デセンチオアミド、N-シクロプロピル-2,3-ジメチル-2-ブテンチオアミド、N-メチル-3-フェニル-2-プロペンチオアミド、2-プロペンチオアミド、2-メチル-2-プロペンチオアミド、2-エチル-2-プロペンチオアミドなどである。

本発明によりポリアミンと反応させる好適化合物はアクリル酸及び(低級アルキル)置換アクリル酸の低級アルキルエステルである。この種の好適化合物の例は、式：



【式中、D⁷ は水素又はC₁～C₄アルキル基、たとえばメチルであり、かつD⁸ は水素又はC₁～C₄アルキル基であってアミド基を生成するよう除去しうる基であり、たとえばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、アリール、ヘキシルなどである】

の化合物である。好適具体例において、これらの化合物は、たとえばアクリル酸メチル若しくはエチル、メタクリル酸メチル若しくはエチルなどのアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルである。

選択されたα, β不飽和化合物がXを酸素とする式VIの化合物からなる場合、得られるポリアミンとの反応生成物は少なくとも1個のアミド結合(-C(=O)N<)を有し、かつこの種の物質をここでは「アミド-アミン」と称する。同様に、選択された式VIのα, β不飽和化合物がXを硫黄

- 67 -

とする化合物からなる場合、得られるポリアミンとの反応生成物はチオアミド結合(-C(S)N<)を有し、これら物質をここでは「チオアミド-アミン」と称する。便宜上、以下の説明はアミド-アミンの製造及び使用に向けられるが、この説明はチオアミド-アミンにも適用しうることを了解されよう。

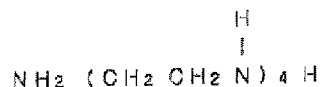
生成されるアミド-アミンの種類は反応条件と共に変化する。たとえば、線状性の高いアミド-アミンは実質的に当モル量の不飽和カルボキシレートとポリアミンとを反応させた場合に生成する。過剰の式VIのエチレン系不飽和反応体の存在は、実質的に当モル量の反応体を用いる際に得られるよりも架橋度の高いアミド-アミンを生成する傾向を有する。経済的若しくはその他の理由から過剰のアミンを用いて架橋したアミド-アミンを所望する場合は、一般に少なくとも約10%、たとえば10～300%若しくはそれ以上(たとえば25～

200%)のモル過剰のエチレン系不飽和反応体を使用する。より効率的な架橋には、過剰のカルボ

- 68 -

キシル化合物質を使用するのが好適である。何故なら、一應完全な反応が持続するからである。たとえば、10～50%のような約10～100%若しくはそれ以上のモル過剰、好ましくは30～50%過剰のカルボキシル化合物質、或いはそれより過剰も所望も応じて使用することができる。

要するに他の諸因子を考慮しなければ、当モル量の反応体は、より線状性の大きいアミド-アミンを生成する傾向を示すのに対し、式VIの反応体の過剰量はより架橋度の高いアミド-アミンを生成する傾向を有する。ポリアミンが高級である程(すなわち分子におけるアミノ基の個数が多い程)、架橋の統計的確率が大となる。何故なら、たとえばテトラアルキレンペンタミン、たとえば式：



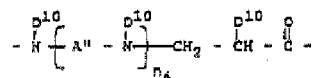
を有するテトラエチレンペンタミンはエチレンジアミンよりも不安定な水素を有するからである。

このように生成されたこれらアミド-アミンア

- 69 -

- 70 -

ダクトは、アミド基とアミノ基との両者を特徴とする。その最も簡単な具体例において、これらは次の理想式 (XIV) :



[式中、D¹⁰ は同一若しくは異なるものであってよく、水素又はたとえば炭化水素基のような置換基、たとえばアルキル、アルケニル、アルキニル、アリールなどとしてすることができ、かつ A'' はポリアミンの1部であって、たとえばアリール、シクロアルキル、アルキルなどとしてことができ、さらに n₄ はたとえば 1~10 若しくはそれ以上の整数である]

の単位によって示すことができる。

上記の単純化した式は、線状アミド-アミン重合体を示す。しかしながら、架橋した重合体も或る種の条件を用いて生成することができる。何故なら、重合体は不安定な水素を有して、これはさ

らに二重結合に付加することにより或いはカルボキシル基でアミド化することにより不飽和成分と反応しうるからである。

しかしながら、好ましくは本発明で用いるアミド-アミンは相当な程度まで架橋されず、より好ましくは実質的に線状である。

好ましくは、ポリアミン反応体は1分子当たり少なくとも1個の第一アミン (より好ましくは2~4個の第一アミン) 基を有し、かつ式VIのポリアミンと不飽和反応体とを、式VIIの不飽和反応体1モルにつき約 1~10当量より好ましくは約 2~8当量、特に好ましくは約 3~5当量の第一アミンの量をポリアミン反応体中に存在させて接触させる。

選択されたポリアミンとアクリレート型化合物との反応は任意適する温度で行なわれる。反応体及び生成物の分解点までの温度を用いることができる。實際上、一般に反応は反応体をたとえば80~90℃のような 100℃未満にて、たとえば数時間のような適する時間にわたり加熱して行なわれる。

- 71 -

アクリル型エステルを用いる場合、反応の進行はアミドを生成する際のアルコールの除去により判定することができる。

初期の反応の際にアルコールは、たとえばメタノール若しくはエタノールのような低沸点のアルコールの場合には、100℃未満で極めて容易に除去される。反応が遅い際は温度を上昇させて重合を完結させ、かつ温度を反応の終り頃に 150℃まで上昇させることができる。アルコールの除去は、一般にもはやアルコールが発生しなくなるまで持続される反応の進行及び完結を判定する便利な方法である。アルコールの除去に基づき、一般に収率は化学量論的である。より困難な反応の場合、少なくとも95%の収率が一般に得られる。

同様に、式VIIIのエチレン系不飽和カルボン酸チオエステルの反応は対応のHSD⁸化合物 (たとえばD⁸が水素であればH₂S) を副生物として発生し、かつ式IXのエチレン系不飽和カルボキシアミドの反応は対応のHND⁹ (D⁹) 化合物 (たとえばD⁹及びD⁹がそれぞれ水素であれば

- 73 -

- 72 -

アンモニア) を副生物として発生することが了解されよう。

アミンは、5~95重量%のジカルボン酸物質を含有する油溶液を約 100~200℃、好ましくは 125~175℃まで一般に 1~10時間、たとえば2~6時間にわたり所望量の水が除去されるまで加熱することにより、ジカルボン酸物質 (たとえばアルケニル無水コハク酸) と容易に反応する。加熱は、アミド及び塩でなく寧ろイミド又はイミドとアミドとの混合物の生成を促進するよう行なわれる。ここに説明したジカルボン酸物質とアミン及びその他の求核性反応体の当量との反応比は、反応体及び形成する結合の種類に応じて相当に変化することができる。一般に、求核性反応体 (たとえばアミン) 1当量当り 0.1~1.0モル、好ましくは約 0.2~0.6モル (たとえば 0.4~0.6モル) のジカルボン酸成分の含有量 (たとえばグラフト化された無水マレイン酸含有量) を用いる。たとえば、約 0.8モルのペンタミン (2個の第一アミノ基と5当量の塩素とを1分子当りに有する)

- 74 -

を使用して、アミドとイミドとの混合物に変換するのが好適であり、1モルのオレフィンを1.6モルの無水コハク酸基をオレフィン1モル当りに付加するのに十分な無水マレイン酸と反応させて生成させ、すなわち好ましくはペンタミンはアミンの1当量当り約0.4モル（すなわち1.6/[0.8×5]モル）の無水コハク酸成分を生成するのに十分な量で使用される。

トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン（THAM）は、英国特許第984,409号公報に教示されたようにアミド、イミド若しくはエステル型の添加剤を形成するよう或いはたとえば米国特許第4,102,798号、第4,116,876号及び第

4,113,639号各公報に記載されたようにオキサゾリン化合物及び開環化オキサゾリン化合物を形成するよう、上記の酸物質と反応させることができる。

アダクトは上記の長鎖炭化水素置換ジカルボン酸物質から、及びたとえば一価及び多価アルコール若しくは芳香族化合物（たとえばフェノール及

びナフトールなど）から誘導されたエステルとすることもできる。多価アルコールが最も好適なヒドロキシ化合物である。使用しうる適するポリオール化合物は約100個までの炭素原子と約2〜約10個のヒドロキシル基とを有する脂肪族多価アルコールを包含する。これらアルコールは構造及び化学組成において全く多様とすることができ、たとえばこれらは置換若しくは未置換、立体障害若しくは未障害、分枝鎖若しくは直鎖などとするのが所望に応じてできる。典型的なアルコールはたとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ブチレングリコールのようなアルキレングリコール、並びにたとえばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ジブチレングリコール、トリブチレングリコールのようなポリグリコール、さらにアルキレン基が2〜約8個の炭素原子を有する他のアルキレングリコール及びポリアルキレングリコールである。他の有

- 75 -

用な多価アルコールはグリセリン、グリセリンのモノメチルエーテル、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、9,10-ジヒドロキステアリン酸、9,10-ジヒドロキステアリン酸のエチルエステル、3-クロル-1,2-エポキシプロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ヘキサジオール、ピナコール、テトラヒドロキシペンタン、エリスリトール、アラビトール、ソルビトール、マニトール、1,2-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-(2-ヒドロキシエチル)-シクロヘキサン、1,4-ジヒドロキシ-2-ニトロブタン、1,4-ジ(2-ヒドロキシエチル)-ベンゼン、炭水化物、たとえばグルコース、ラムノース、マンノース、グリセロアルデヒド及びガラクトースなど、アミノアルコール、たとえばジ(2-ヒドロキシエチル)アミン、トリ(3-ヒドロキシプロピル)アミン、N,N-ジ(ヒドロキシエチル)エチレンジ

- 76 -

アミン、アリルアルコールとスチレンとの共重合体、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)グリシン、及びそれと低級一価及び多価脂肪族アルコールとのエステルなどを包含する。

脂肪族アルコールの群には、たとえばポリ酸化エチレン反復単位のようなエーテル基を有するアルカンポリオール、並びに少なくとも3個のヒドロキシル基を有し、その少なくとも1個が8〜約30個の炭素原子を持ったモノカルボン酸（たとえばオクタン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノレン酸、ドデカン酸若しくはトール油酸）でエステル化されている多価アルコールである。この種の部分エステル化された多価アルコールの例はソルビトールのモノオレエート、グリセリンのモノオレエート、グリセリンのモノステアレート、ソルビトールのジステアレート及びエリスリトールのジデカノエートである。

エステル含有アダクトの好適種類は、20個までの炭素原子を有する脂肪族アルコール、特に3〜15個の炭素原子を有するものから作成されたもの

- 77 -

- 78 -

である。この種のアアルコールはグリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グルコン酸、グリセロアルデヒド、グルコース、アラビノース、1, 7-ヘプタンジオール、2, 4-ヘプタンジオール、1, 2, 3-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ヘキサントリオール、1, 2, 5-ヘキサントリオール、2, 3, 4-ヘキサントリオール、1, 2, 3-ブタントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、キニン酸、2, 2, 6, 6-テトラキス(ヒドロキシメチル)- α -シクロヘキサノール、1, 10-デカンジオール、ジギタロースなどを包含する。少なくとも3個のヒドロキシル基と15個までの炭素原子とを有する脂肪族アルコールから作成されたエステルが特に好適である。

本発明で出発物質として使用されるエステルアダクトを作成するのに特に好適な種類の多価アルコールは 3~15個、特に 3~6個の炭素原子と少なくとも3個のヒドロキシル基とを有する多価ア

ルカノールである。この種のアアルコールは上記に特定したアルコールで例示され、かつグリセリン、エリスリトール、ペンエリスリトール、マニトール、ソルビトール、1, 2, 3-ヘキサントリオール及びテトラヒドロキシペンタンなどを代表とする。

エステルアダクトはコハク酸のジエステル若しくは酸性エステル、すなわち部分エステル化コハク酸；並びに部分エステル化された多価アルコール若しくはフェノール、すなわち遊離アルコール若しくはフェノール性ヒドロキシル基を有するエステルとすることができる。上記エステルの混合物も本発明の範囲内に包含される。

エステルアダクトは、たとえば米国特許第 3,381,022号公報に例示されたような数種の公知方法の1つで製造することができる。さらにエステルアダクトを、ここに説明した窒素含有アダクトと同様に酸化することもできる。

上記長鎖炭化水素置換ジカルボン酸物質と反応させてアダクトを生成するヒドロキシアミンは、

- 79 -

2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、 α -(β -ヒドロキシエチル)-アニリン、2-アミノ-1-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、N-(β -ヒドロキシプロピル)-N'-(β -アミノエチル)ピペラジン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(トリスメチルオールメタンとして知られる)、2-アミノ-1-ブタノール、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、 β -(β -ヒドロキシエトキシ)-エチルアミンなどを包含する。これら若しくは同様なアミンの混合物も使用することができる。ヒドロカルビル置換されたジカルボン酸若しくは無水物と反応させるのに適した求核性反応体に関する上記説明はアミン、アルコール及び混合アミン及びヒドロキシ含有の反応性官能基を有する化合物、すなわちアミノアルコールを包含する。

本発明において窒素含有分散剤としても有用な

- 80 -

ものは上記群(A-2)のアダクトであって、窒素含有ポリアミンが長鎖脂肪族炭化水素に直接結合したもの(たとえば参考のため開示全体をここに引用する米国特許第 3,275,554号及び第 3,565,804号に示されている)であり、ここでハロゲン化炭化水素におけるハロゲン基は各種のアルキレンポリアミンで置換する。

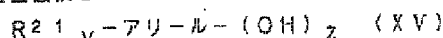
本発明における窒素含有分散剤の他の種類は上記群(A-3)のアダクトであって、マンニッヒ塩基若しくはマンニッヒ縮合生成物を包含し、これらは当業界で知られている。この種のマンニッヒ縮合生成物(A-3)は一般に、約1モルの高分子量ヒドロカルビル置換ヒドロキシ芳香族化合物(たとえば700若しくはそれ以上の数平均分子量を有する)を約1~2.5モルのアルデヒド(たとえばホルムアルデヒド若しくはパラホルムアルデヒド)及び約0.5~2モルのポリアルキレンポリアミンと縮合させて製造され、たとえば米国特許第 3,442,808号、第 3,640,228号及び第 3,798,165号(その開示全体をここに参考のため

- 81 -

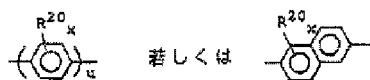
- 82 -

引用する)に開示されている。この種のマンニッヒ縮合生成物(A-3)はフェノール基における長鎖の高分子炭化水素を包含することができ、或いはこの種の炭化水素を含有する化合物と反応させることもでき、たとえば前記米国特許第 3,442,808号公報に示されたようなポリアルケニル無水コハク酸である。

マンニッヒ縮合生成物(A-3)の製造に使用する適宜置換されたヒドロキシ芳香族化合物は式:



[式中、アリールは



を示し、ここでuは1若しくは2であり、 R^{21} は長鎖炭化水素であり、 R^{20} は1〜約3個の炭素原子若しくはたとえば臭素基若しくはは塩基のようなハロゲン基を有する置換炭化水素基であり、Yは1〜2の整数であり、xは0

- 83 -

本発明で使用するため考えられる代表的なヒドロカルビル置換ヒドロキシ芳香族化合物は、限定はしないが、2-ポリプロピレンフェノール、3-ポリプロピレンフェノール、4-ポリプロピレンフェノール、2-ポリプタチレンフェノール、2-ポリイソプタチレンフェノール、4-ポリイソプタチレンフェノール、4-ポリイソプタチレン-2-クロルフェノール、4-ポリイソプタチレン-2-メチルフェノールなどを包含する。

適するヒドロカルビル置換されたポリヒドロキシ芳香族化合物はポリオレフィンカテコール、ポリオレフィンレゾルシノール及びポリオレフィンハイドロキノン、たとえば4-ポリイソプタチレン-1, 2-ジヒドロキシベンゼン、3-ポリプロピレン-1, 2-ジヒドロキシベンゼン、5-ポリプロピレン-1, 3-ジヒドロキシベンゼン、4-ポリアミレン-1, 3-ジヒドロキシベンゼンなどを包含する。

適するヒドロカルビル置換されたナフトールは1-ポリイソプタチレン-5-ヒドロキシナフタレ

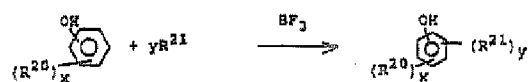
〜2の整数であり、かつzは1〜2の整数である]

を有するような化合物を包含する。

この種のアリール基の例はフェニレン、ピフェニレン、ナフチレンなどである。

長鎖炭化水素 R^{21} 置換基は、反応体A-1を生成させる際に有用なオレフィン重合体につき上記したようなオレフィン重合体である。

ヒドロキシ芳香族化合物をオレフィン重合体で置換する方法は当業界で知られており、かつ次のように示すことができる(反応式1):



[式中、 R^{20} 、 R^{21} 、Y及びxは上記の意味を有し、かつ BF_3 はアルキル化用触媒である] この種の方法は、たとえば米国特許第 3,539,633号及び第 3,649,229号各公報に記載され、その開示を参考のためここに引用する。

- 84 -

ン、1-ポリプロピレン-3-ヒドロキシナフタレンなどを包含する。

本発明で使用するマンニッヒ縮合生成物(A-3)を生成させる際に使用するのに好適な長鎖ヒドロカルビル置換ヒドロキシ芳香族化合物は式:



[式中、 R^{22} は50〜300個の炭素原子を有するヒドロカルビル、好ましくは $C_{20} \sim C_{100}$ (たとえば $C_{20} \sim C_{60}$)モノ- α -オレフィンから誘導されたポリオレフィンである]

により示すことができる。

マンニッヒ縮合(A-3)及び(A-4)の製造に使用しうるアルデヒド物質は、式:



[式中、 R^{23} は水素又は1〜4個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基である]

により示される。適するアルデヒドの例はホルム

- 85 -

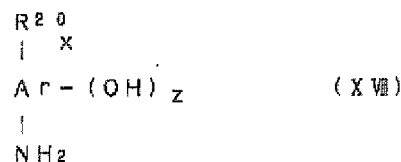
- 86 -

アルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどを包含する。用いるポリアミン物質は反応体A-1の製造に適するとして上記したようなアミン類を包含する。

本発明に有用である窒素含有分散剤他の種類は上記群(A-4)のアダクトであって、当業界で知られているようなマンニッヒ塩基アミノフェノール型縮合生成物を包含する。この種のマンニッヒ縮合生成物(A-4)は、一般に約1モルの長鎖炭化水素置換モノー及びジカルボン酸若しくはその無水物を約1モルのアミン置換されたヒドロキシ芳香族化合物(たとえばアミノフェノール)と反応させて製造され、前記芳香族化合物はさらにハロゲン若しくはヒドロカルビル置換して長鎖炭化水素置換アミド若しくはイミド含有のフェノール中間アダクト(一般に700若しくはそれ以上の数平均分子量を有する)を生成させることもでき、さらにほぼモル割合の長鎖炭化水素置換アミド若しくはイミド含有のフェノール中間アダクトを約1~2.5モルのホルムアル

デヒド及び約0.5~2モルのポリアミン(たとえばポリアルキレンポリアミン)と縮合させる。

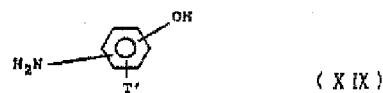
マンニッヒ塩基生成物(A-4)の製造に使用される適宜ヒドロカルビル置換されたヒドロキシ芳香族化合物は、式：



〔式中、Ar、R²O、X及びzは上記の意味を有する〕

を有するような化合物を包含する。

本発明に使用するマンニッヒ塩基生成物(A-4)を生成させる際に使用するのに好適なN-(ヒドロキシアリール)アミン反応体は、式：



- 87 -

〔式中、T'は水素、1~3個炭素原子を有するアルキル基、又はたとえば炭素基若しくは炭素基のようなハロゲン基である〕

のアミノフェノールである。

適するアミノフェノールは2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、4-アミノ-3-メチルフェノール、4-アミノ-3-クロルフェノール、4-アミノ-3-ブロモフェノール及び4-アミノ-3-エチルフェノールを包含する。

適するアミノ置換されたポリヒドロキシアリールはアミノカテコール、アミノレゾルシノール及びアミノハイドロキノ、たとえば4-アミノ1,2-ジヒドロキシベンゼン、3-アミノ1,2-ジヒドロキシベンゼン、5-アミノ1,3-ジヒドロキシベンゼン、4-アミノ1,3-ジヒドロキシベンゼン、2-アミノ1,4-ジヒドロキシベンゼン、3-アミノ1,4-ジヒドロキシベンゼンなどである。

- 89 -

- 88 -

適するアミノナフトールは1-アミノ-5-ヒドロキシナフタレン、1-アミノ-3-ヒドロキシナフタレンなどを包含する。

アミン置換された芳香族化合物と反応させて反応体A-4の形成におけるアミド若しくはイミド中間体を製造するのに有用な長鎖ヒドロカルビル置換されたモノー若しくはジカルボン酸又はその無水物は、反応体A-1を製造する際に有用な上記のものを包含する。この場合、選択されかつアミン置換された芳香族の前記アダクトを、上記マンニッヒ塩基反応につきアルデヒド及びアミンと接触させることができる。アルデヒド及びアミンは、反応体A-3物質の生成に有用であるとして上記した任意のものを包含する。

本発明の一好適面において、分散剤アダクトA-4は、オレフィン重合体置換されたモノー若しくはジカルボン酸物質をN-(ヒドロキシアリールアミン)物質と反応させて第二若しくは第三窒素原子に結合したカルボニル基を有する少なくとも1個の基を持ったカルボニルアミノ物質を

- 90 -

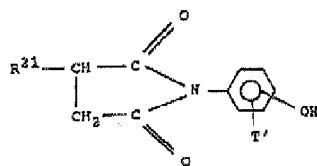
生成させることにより製造される。アミド型において、カルボニルアミノ物質は1個若しくは2個の $-C(O)-NH-$ 基を有することができ、またイミド型においてカルボニルアミノ物質は $-C(O)-N-C(O)-$ 基を有する。したがって、カルボニルアミノ物質はN-(ヒドロキシアリール)重合体置換されたジカルボン酸ジアミド、N-(ヒドロキシアリール)重合体置換されたジカルボン酸イミド、N-(ヒドロキシアリール)-重合体置換されたモノカルボン酸モノアミド、N-(ヒドロキシアリール)-重合体置換されたジカルボン酸モノアミド又はその混合物を包含する。

一般に、オレフィン重合体置換されたモノ-若しくはジ-カルボン酸物質(たとえばオレフィン重合体置換された無水コハク酸)及びN-(ヒドロキシアリール)アミン(たとえばD-アミノフェノール)の量は、約1当量のジカルボン酸若しくは無水物成分又はモノカルボン酸成分を1当量のアミン成分当りに与えるのに有効な量であって、

- 91 -

とN-(ヒドロキシアリール)アミンとの所定量を合し、かつ得られた混合物を高められた温度にて真空下で溶剤の不存在的下に加熱することにより製造される。

得られたN-(ヒドロキシアリール)重合体置換イミドは、式(XX)：



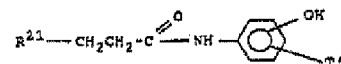
〔式中、T' は上記の意味を有し、かつR21も上記の意味を有する〕

のスクシンイミドにより示すことができる。同様に、オレフィン重合体置換されたモノカルボン酸物質を使用する場合、得られるN-(ヒドロキシアリール)重合体置換されたアミドは、式(XXI)：

これを不活性溶剤(すなわちたとえばトルエン、キシレン若しくはイソオクタンのような炭化水素溶剤)に溶解させ、かつやや高められた温度乃至使用する溶剤の沸騰温度にて中間N-(ヒドロキシアリール)ヒドロカルビルアミド若しくはイミドの生成を完結するのに充分な時間にわたり反応させる。オレフィン重合体置換されたモノカルボン酸物質を使用する場合、一般に生成される中間体はアミド基を含む。同様に、オレフィン重合体置換されたジカルボン酸物質を使用する場合、得られる中間体は一般にイミド基を含むが、アミド基もこのように生成されたカルボニルアミノ物質の1部に存在することができる。次いで、溶剤を高められた温度、一般に約180℃にて減圧下に除去する。

代案として、中間体は、約1当量のジカルボン酸若しくは無水物成分又はモノカルボン酸成分をアミン成分(N-(ヒドロキシアリール)アミン)の1当量当りに与えるのに充分なオレフィン重合体置換されたモノ-若しくはジ-カルボン酸物質

- 92 -

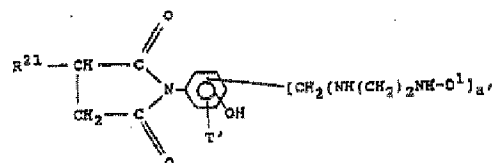
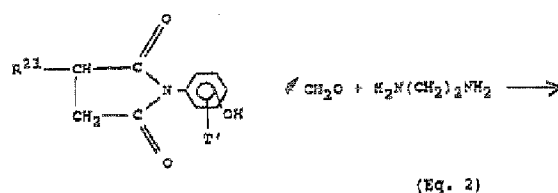


〔式中、T' 及びR21 は上記の意味を有する〕のプロピオンアミドにより示すことができる。

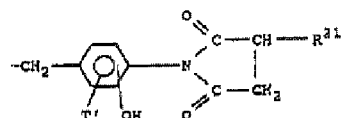
第2工程において、カルボニルアミノ中間体をたとえば多官能性アミンのようなアミン化合物(又はアミン化合物の混合物)及びアルデヒド(たとえばホルムアルデヒド)とマンニッヒ塩基反応にて反応させる。一般に、これら反応体を混合し、かつ高められた温度にて反応が完結するまで反応させる。この反応は溶剤の存在下かつ最終マンニッヒ塩基分散剤に有効な溶剤である所定量の鉱油の存在下に行なうことができる。この第2工程は、上記N-(ヒドロキシフェニル)重合体スクシンイミド中間体とパラホルムアルデヒドとエチレンジアミンとの間に下式にしたがうマンニッヒ塩基反応により示すことができる：

- 93 -

- 94 -



〔式中、 a' は1若しくは2の整数であり、 R^{21} 及び T' は上記の意味を有し、かつ D^1 はH又は基〕

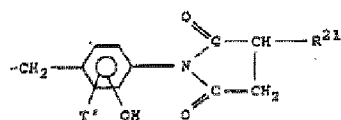


であり、ここで R^{21} 及び T' は上記の意味を有する〕。

- 95 -

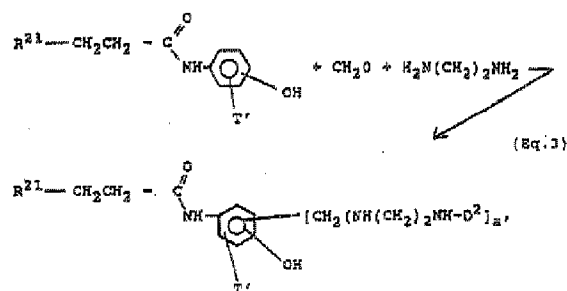
であり、ここで R^{21} 及び T' は上記の意味を有する〕。

一般に、1モルのカルボニルアミノ物質（たとえばN-（ヒドロキシアリール）重合体スクシニミド若しくはアミド中間体）と2モルのアルデヒド及び1モルのアミンとの反応は、 α -alk-アミン α -alk-基により架橋された2種の成分を含む生成物の形成を促進し、ここで「 α -alk」成分はアルデヒドから誘導され（たとえば CH_2O からの $-\text{CH}_2-$ ）、さらに「アミン」成分はアミン反応体（たとえばポリアルキレンポリアミン）から誘導される二価のビス-N末端アミノ基である。この種の生成物は上記反応式2及び3によって示され、ここで a' は1であり、 D^1 は成分：

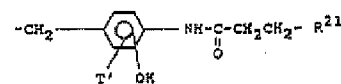


- 97 -

同様に、この第2工程は、上記N-（ヒドロキシアリール）重合体アクリルアミド中間体とパラホルムアルデヒドとエチレンジアミンとの間の下式にしたがうマンニッヒ縮合反応により示すこともできる：

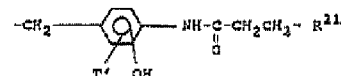


〔式中、 a' は1若しくは2の整数であり、 R^{21} 及び T' は上記の意味を有し、かつ D^2 はH又は基〕



- 96 -

であり、かつ D^2 は成分：



であり、ここで T' 及び R^{21} は上記の意味を有する〕。

同様にして、ほぼ当量量のカルボニルアミノ物質とアルデヒドとアミン反応体との反応は、反応式2及び3により示される生成物の形成を促進し、ここで「 a' 」は1であり、かつ D^1 及び D^2 はそれぞれHであり、また1モルのカルボニルアミノ物質を2モルのアルデヒド及び2モルのアミン反応体との反応は反応式2及び3で示される生成物の増大量の生成を可能にし、ここで「 a' 」は2であり、かつ D^1 及び D^2 はそれぞれHである。

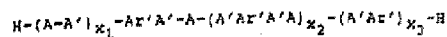
反応体A-4を製造する際、各種の反応体を反応させる順序は、たとえばN-ヒドロキシアリールアミンを最初に混合し、かつアミノ物質及びアルデ

- 98 -

ヒドとマンニツヒ塩基反応にて反応させることによりアミノメチルヒドロキシアリールアミン物質を生成させるよう改変することができる。次いで、得られた中間体アダクトをオレフィン重合体置換されたモノー若しくはジーカルボン酸物質と反応させて、所望の分散剤を生成させる。本発明のこの特徴で行なわれる反応の順序は、第一マンニツヒ塩基縮合工程にて生成される複数の芳香族物質及びモノー若しくはジーカルボン酸物質のカルボキシ成分と反応させうる第一及び第二窒素原子のため、各種の分散剤異性体の生成をもたらす傾向がある。

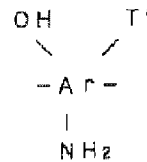
N-ヒドロキシアリールアミンとアミン反応体及びアルデヒドとの反応により生成されるマンニツヒ塩基中間アダクトA-4は、次のものより群から選択される少なくとも1種の化合物を包含する：

(a) 構造式 (XXII)：



[式中、 X_1 は0若しくは1であり、 X_2 は0

～8の整数であり、 X_3 は0若しくは1であり、Aはアミン反応体から誘導される二価のビス-N末端アミノ基であって2～80個（好ましくは2～40個）の炭素原子と1～12個（好ましくは3～13個）の窒素原子とを有するアミン基からなり、さらにA'は基-CH(T')-からなり、ここでT'はH又は1～9個の炭素原子を有するアルキルであって対応のアルデヒド反応体から誘導され、Ar'は成分(XXIII)：



からなり、ここでT'及びArは本発明に用いるN-ヒドロキシアリールアミンにつき上記した意味を有する]

のアダクト；及び

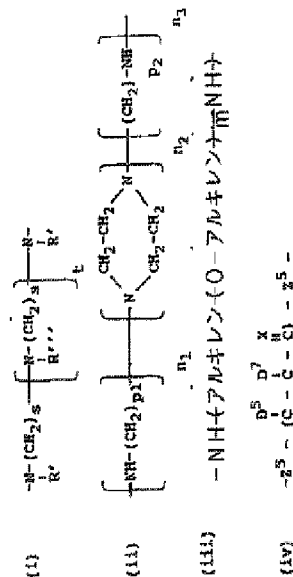
(b) 構造 (XXIV)：



[式中、 a' 、 T' 、 A' 、A及びArは上記の意味を有する]

のアダクト。上記式XXIIの好適アダクトは、 X_1 が0であり、 X_2 が1～3であり、かつ X_3 が1であるもの、特に好ましくはT'がH又は1～3個の炭素原子を有するアルキルであり、かつArがフェニレンであるものである。式XXIVの好適アダクトは、Arをフェニレンとするものである。

好ましくは、「A」二価アミノ基は末端-NH-基を包含し、これは式(XXV)の各構造によって例示される：



〔式中、Z⁵ は上記(X X V) (i)、(ii) 及び (iii) よりなる群から選択される少なくとも一員からなり、ここでR'、R''、[t]及び[s]は式Iにつき上記した意味を有し、D₁、D₂、n₁、n₂ 及びn₃ は式IIIにつき上記した意味を有し、「アルキレン」及び「m」は式IVにつき上記した意味を有し、かつD⁵、D⁷ 及びXは式VIにつき上記した意味を有する〕。

構造X X IVのアダクトの例を下記の表Aに示す：

第 A 表

X ₁	X ₂	X ₃	R'	A'	Z
0	2	1	-Ph(CH ₂)(NH ₂)-	-CH ₂ -	-NH(Et)NH(Et)NH-
0	2	1	"	"	-NH(Et)(NH(Et)) ₃ NH-
0	1	0	"	"	-NH(Et)NH(Et)NH-
0	0	0	"	"	-NH(Et)(NH(Et)) ₃ NH-
0	1	1	"	"	-NH(Et)NH(Et)NH-
0	1	1	"	"	-NH(Et)(NH(Et)) ₃ NH-
1	2	0	"	-CH(CH ₃)-	-NH(Et)NH(Et)NH-
1	0	1	"	"	-NH(Et)(NH(Et)) ₃ NH-
1	3	0	"	"	-NH(Et)NH(Et)NH-
1	1	0	"	"	-NH(Et)(NH(Et)) ₃ NH-
1	1	1	"	"	-NH(Et)NH(Et)NH-
0	2	1	"	"	-NH(Et)(NH(Et)) ₃ NH-

(Ph=712N; Et=C₂H₅)

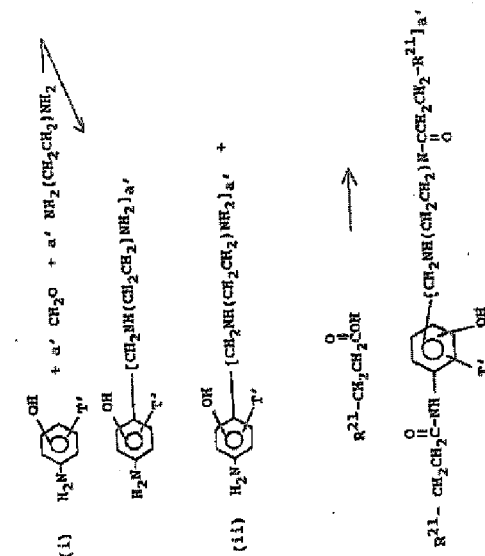
構造X X IIIのアダクトの例を下記の表Bに示し、ここでA「はフリー若しくはテトラ置換フェニルである：

第 B 表

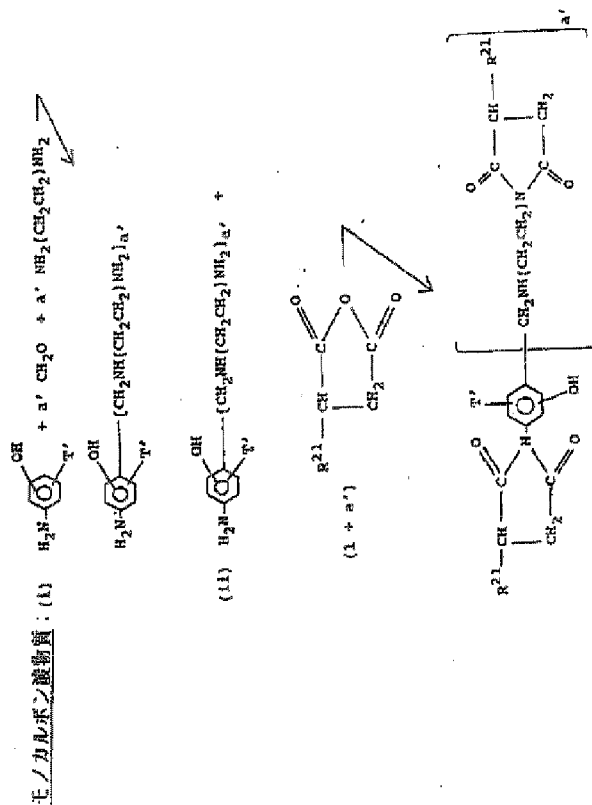
a	T'	A'	Z
1	H	-CH ₂ -	-NH(Et)NH(Et)NH-
2	CH ₃	"	-NH(Et)(NH(Et)) ₃ NH-
1	CH ₃	"	-NH(Et)NH(Et)NH-
2	C ₂ H ₅	"	-NH(Et)(NH(Et)) ₃ NH-
1	C ₃ H ₇	"	-NH(Et)NH(Et)NH-
2	C ₄ H ₉	"	-NH(Et)(NH(Et)) ₃ NH-
1	H	-CH(CH ₃)-	-NH(Et)NH(Et)NH-
2	CH ₃	"	-NH(Et)(NH(Et)) ₃ NH-

(Et=C₂H₅)

例示の目的で本発明のこの特徴は、次の反応式により示すことができる（ここで R^{21} 、 T' 及び a' は上記の意味を有する）：



ジカルボン酸物質：



反応体A-4を製造する1具体例においては、先ず最初にポリイソブチレン無水コハク酸をアミノフェノールと反応させて中間生成物を生成させることにより製造されたポリイソブチレン置換ヒドロキシアリールスクシンイミドからなるカルボニルアミノ物質をホルムアルデヒド及びポリ(エチレンジアミン)の混合物とマンニッヒ塩基反応にて上記したように反応させて、反応体A-4アダクトを生成させる。他の具体例においては、アミノフェノールを先ず最初にホルムアルデヒド及びポリ(エチレンジアミン)の混合物とマンニッヒ塩基反応にて上記したように反応させて1~3個(ポリアミノ)メチル置換アミノヒドロキシアリール基を1分子当りに有する中間物質を生成させ、次いでこの中間体をポリイソブチレン無水コハク酸と反応させてマンニッヒ塩基A-4アダクトを生成させる。マンニッヒ塩基A-4アダクトの好適群は、重合体をホルムアルデヒド及びポリエチレンジアミン(たとえばテトラエチレンジアミン、ペンタエチレンヘキサミン)、ポリオキ

シエチレン及びポリオキシプロピレンアミン（たとえばポリオキシプロピレンジアミン）並びにその組合せと縮合させて生成されるものである。1種の特に好適な分散剤組合せは、(a") 置換体置換された無水コハク酸若しくはプロピオン酸と (b") アミノフェノールと (c") ホルムアルデヒドと (d") 少なくとも1種の (d"1) ポリオキシアルキレンポリアミン（たとえばポリオキシプロピレンジアミン）及び (d"2) ポリアルキレンポリアミン（たとえばポリエチレンジアミン及びテトラエチレンペンタミン）との 1: 1 ~ 8: 1: 0.1 ~ 10、好ましくは 1: 2 ~ 6: 1: 1 ~ 4の a": b": c": d" のモル比における縮合を含み、ここで (a"): (d"1): (d"2) のモル比は 1: 0 ~ 5: 0 ~ 5、好ましくは 1: 0 ~ 4: 1 ~ 4である。

特に好ましくは、アルデヒドがホルムアルデヒド（またはその場でホルムアルデヒドを発生する物質）からなり、かつアミンがジ-第一アミン（たとえばポリアルキレンポリアミン）からなる

場合、これらホルムアルデヒド及びジ-第一アミンはヒドロキシアリール基の添加「a」モル当量当り約 2 (a-1) モルのホルムアルデヒド及び約 (a-1) モルのジ-第一アミンの量で使用される。

この窒素含有分散剤は、さらに米国特許第 3,087,936号及び第 3,254,025号（参考のためここに引用する）に一般に教示されたように酸化化によって処理することもできる。これは、選択されたアシル窒素分散剤を酸化酸素、ハロゲン化酸素、硝酸及び硝酸のエステルよりなる群から選択される窒素化合物により前記アシル化窒素組成物の各1モルにつき約 0.1原子比の酸素から前記アシル化窒素組成物の窒素の各原子比につき約 20原子比の酸素までの量で処理することにより容易に達成される。一般に、本発明の組合せの分散剤は、酸化アシル窒素化合物の全重量に対し約 0.05 ~ 2.0重量%、たとえば 0.05 ~ 0.7重量%の酸素を含有する。脱水された硝酸置換体（主として (HBO₂)₃）として生成物中に存在すると思

- 111 -

われる関係は、分散剤イミド及びジイミドに対しアミン塩（たとえば前記ジイミドのメタ硝酸塩）として結合すると思われる。

処理は、約 0.05 ~ 4重量%、たとえば 1 ~ 3重量%（前記アシル窒素化合物の重量比に対し）の窒素化合物（一般に前記アシル窒素化合物にスラリーとして添加される）、好ましくは硝酸を添加し、かつ攪拌しながら約 135 ~ 190℃（たとえば 140 ~ 170℃）にて 1 ~ 5時間にわたり加熱し、次いで前記温度範囲で窒素ストリップングすることにより容易に行なわれる。或いは、窒素処理は、硝酸をジカルボン酸物質とアミンとの熱反応混合物に添加しながら水を除去して行なうこともできる。

本発明の好適具体例において、本発明で用いる分散剤は上記群 (A-1) の窒素含有アダクトであり、すなわちヒドロカルビル置換されたモノ-若しくはジ-カルボン酸生成物質（酸若しくは無水物）から誘導されかつポリアミンと反応させたものである。この種の特に好適なアダクトは、

- 112 -

無水コハク酸若しくはプロピオン酸基で置換されかつポリエチレンアミン（たとえばテトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン）、ポリオキシエチレン及びポリオキシプロピレンアミン（たとえばポリオキシプロピレンジアミン）、トリスメチロールアミノエタン及びその組合せと反応させたポリイソブチレンから誘導されるものである。

本発明における成分Aとして有用な無灰分散剤の他の好適群は、(a) ポリオレフィン1分子当り 1.05 ~ 1.25、好ましくは 1.06 ~ 1.20（たとえば 1.10 ~ 1.20）当量のジカルボン酸生成物の成分（好ましくは酸若しくは無水物成分）により置換された 1,500 ~ 5,000の数平均分子量を有するポリオレフィンと上記アミン、アルコール、アミノアルコール及びその混合物のいずれかからなる第一求核性反応体との反応生成物からなる第一分散剤；及び (b) 1.2 ~ 2.0、好ましくは 1.3 ~ 1.8、たとえば 1.4 ~ 1.7個のジカルボン酸生成物の成分（好ましくは酸若しくは無水

- 113 -

- 114 -

物成分)によりポリオレフィン1分子につき置換された700~1150の数平均分子量を有する第二ポリオレフィンと上記アミン、アルコール、アミノアルコール及びその混合物のいずれかからなる第二求核性反応体との反応生成物からなる第二分散剤で構成される分散剤添加混合物であり、ここでa:bの重量比は約0.1:1~10:1である。これら分散剤混合物は一般に、約10~90重量%の分散剤(a)と約90~10重量%の分散剤(b)とを含み、好ましくは約15~70重量%の分散剤(a)と約85~30重量%の分散剤(b)とを含み、より好適には約40~80重量%の分散剤(a)と約20~60重量%の分散剤(b)とを含み、これらは各活性成分(たとえば希釈油、溶剤若しくは未反応ポリアルキレンを除く)として計算される。好ましくは、分散剤(a)と分散剤(b)との重量比は約0.2:1~2.3:1、より好ましくは約0.25:1~1.5:1の範囲である。

これら分散剤添加混合物は向上したディーゼル性能を付与すると共に、2種の個々に製造された

分散剤成分の官能価程度及び分子量を調節することにより優秀な粘度特性を示す。これら分散剤混合物において、高度の官能価は低分子量分散剤成分に局在しかつ低い程度の官能価は高分子量成分に局在し、分散剤分子全体にわたってランダム分配されない。分散剤混合物については本出願人による1987年9月9日付提出願の米国特許出願第95,056号に記載されており、その開示全体を参考のためここに引用する。

成分B

有用な酸化防止剤は油溶性のフェノール化合物、油溶性の硫化有機化合物、油溶性のアミン酸化防止剤、油溶性の有機酸塩、油溶性の有機亜硫酸塩、油溶性の有機燐酸塩、油溶性の有機ジチオ酸塩及びその混合物を包含する。好ましくは、この種の酸化防止剤は金属フリー(すなわち硫酸化灰分を発生しうる金属を含まない)であり、したがって特に好適には無灰分である(ASTM D 874により測定して1重量%SASH以下の硫酸化灰分値を有する)。

- 115 -

油溶性フェノール化合物の例はアルキル化モノフェノール、アルキル化ヒドロキノン、ヒドロキシル化チオジフェニルエーテル、アルキリデンビスフェノール、ベンジル化合物、アシルアミノフェノール、並びにヒンダードフェノール置換アルカン酸のエステル及びアミドである。

フェノール酸化防止剤の例

1. アルキル化モノフェノール

2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール;
2, 6-ジ-tert-ブチル-4-アチルフェノール;
2-tert-ブチル-4, 6-ジメチルフェノール;
2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール;
2, 6-ジ-tert-ブチル-4-n-ブチルフェノール;
2, 6-ジ-tert-ブチル-4-イソブチルフェノール;
2, 6-ジシクロペンチル-4-メチルフェノール;
2-(α -メチルシクロヘキシル)-4, 6-ジメチルフェノール;
2, 6-ジシクロペンチル-4-メチルフェノール;
2, 4, 6-トリシクロヘキシルフェノール;
2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシメチルフェノール;

ロー-2-ブチルフェノール。

2. アルキル化ヒドロキノン

2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノール;
2, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキノン;
2, 5-ジ-tert-アミル-4-ヒドロキノン;
2, 6-ジフェニル-4-オクタデシルオキシフェノール。

3. ヒドロキシル化チオジフェニルエーテル

2, 2'-チオビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール);
2, 2'-チオビス(4-オクタデシルフェノール);
4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール);
4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-2-メチルフェノール);

4. アルキリデンビスフェノール

2, 2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール);
2, 2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-エチルフェノール);
2, 2'-メチレンビス[4-メチル-6-(α -メチルシクロヘキシル)フェノール];

- 116 -

- 117 -

ビオニル)ヒドラジン。

本発明の組成物には広範な種類の硫化有機化合物を成分(B)として用いることができ、一般にこれら化合物は式(XXVI)：



〔式中、Sは硫黄を示し、 x_4 は1〜約10の値を有する整数であり、 R^{30} 及び R^{31} は同一若しくは異なる有機基とすることができる〕によって示すことができる。有機基は炭化水素基又はアルキル、アリール、アラキル、アルカリアル、アルカノエート、チアゾール、イミダゾール、ホスホロチオネート、 β -ケトアルキル基などを有する置換炭化水素基とすることができる。実質的な炭化水素基は、たとえばハロゲン、アミノ、ヒドロキシル、メルカプト、アルコキシ、アリールオキシ、チオ、ニトロ、スルホン酸、カルボン酸、カルボン酸エステルなどの他の置換基を有することもできる。

本発明の組成物に成分(B)として有用である硫化組成物の特定種類の例は芳香族、アルキル若

しくはアルケニルスルフィド及びポリスルフィド、硫化オレフィン、硫化カルボン酸エステル、硫化エステルオレフィン、硫化油及びその混合物を包含する。この種の油溶性硫化組成物の製造は当業界で記載されており、かつ米国特許第 4,612,129号をこの種の製造の開示につき全体的にここに引用し、さらに反応体及び触媒(若しくは促進剤)の種類及び量、温度、並びに他の工程条件、さらに生成物の精製及び回収技術(たとえば脱色、濾過及びその他の固体及び不純物の除去工程)も記載されている。

本発明に用いられる硫化有機化合物は芳香族及びアルキルスルフィド、たとえばジベンジルスルフィド、ジキシリルスルフィド、ジセチルスルフィド、ジパラフィンワックススルフィド、並びにポリスルフィド、熱分解ワックス石油スルフィドなどすることができる。

本発明の組成物に有用であるジアルケニルスルフィドの例は米国特許第 2,446,072号公報に記載されている。この種のスルフィドの例は6,6'

- 123 -

ジチオビス(5-メチル-4-ノネン)、2-ブチニルモノスルフィド及びジスルフィド、並びに2-メチル-2-ブチニルモノスルフィド及びジスルフィドを包含する。

本発明の組成物に成分(B)として有用である硫化オレフィン、オレフィン(好ましくは3〜6個の炭素原子を有する)若しくはそれから誘導される低分子量ポリオレフィンと、たとえば硫黄、一硫化硫黄及び(又は)二硫化硫黄、硫化水素などの硫黄含有化合物との反応により製造された硫化オレフィンを包含する。イソブテン、プロピレン及びその二量体、三量体及び四量体、並びにその混合物が特に好適なオレフィン性化合物である。これら化合物のうち、イソブチレンおよびジイソブチレンが特に望ましい。何故なら、その入手性が容易であり、かつ特に高い硫黄含有組成物をそこから作成しうるからである。

本発明の組成物に用いられる硫化有機化合物は、鉱油、ラード油、脂肪酸アルコールと脂肪酸若しくは脂肪酸カルボン酸)とから誘導されるカルボ

- 124 -

ン酸エステル(たとえばオレイン酸ミリスチル及びオレイン酸オレイル)、鯨精子油、合成の鯨精子油置換物及び合成の不飽和エステル若しくはグリセライドを包含する天然若しくは合成油を処理して製造しうる硫化油とすることができる。

本発明の組成物に有用である硫化脂肪酸エステルは硫黄、一硫化硫黄及び(又は)二硫化硫黄を不飽和脂肪酸エステルで高められた濃度にて処理することにより製造することができる。典型的なエステルは、たとえばパルミトレン酸、オレイン酸、リノレイン酸、ペトロセリン酸、パセニン酸、リノール酸、リノレン酸、オレオステアリン酸、リカニン酸などの $C_8 \sim C_{24}$ 不飽和脂肪酸の $C_{11} \sim C_{20}$ アルキルエステルを包含する。この種の混合不飽和脂肪酸エステルから作成される硫化脂肪酸エステルは動物脂肪及び植物油、たとえばトール油、亜麻仁油、オリーブ油、ヒマシ油、落花生油、菜種油、魚油、鯨精子油などから得られ、これらも有用である。硫化しうる脂肪酸エステルの特定例はトール酸ラウリル、オレイン酸メチル、

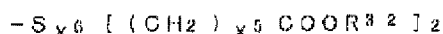
- 125 -

- 126 -

オレイン酸エチル、オレイン酸ラウリル、オレイン酸セチル、リノレイン酸セチル、リシノレイン酸ラウリル、オレオリノレート、オレオステアレート及びアルキルグリセライドを包含する。

本発明の組成物に成分(B)として使用しうる他の種類の有機硫黄含有化合物は、オレフィンモノカルボン酸の硫化脂肪酸エステルを包含する。たとえば1~30個の炭素原子を有する脂肪酸アルコールを用いて、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、2, 4-ペンタジエン酸などのモノカルボン酸又はフマル酸、マレイン酸、ムコン酸などをエステル化することができる。これらエステルの硫化は元素硫黄、一塩化硫黄及び(又は)二塩化硫黄を用いて行なわれる。

本発明の組成物に用いうる他の種類の硫化有機化合物はジエステルスルフィドであって、次の一般式(XXVII)：



〔式中、 x_5 は約2~約5であり、 x_6 は1~約6、好ましくは1~約3であり、 R^{32} は約

4~約20個の炭素原子を有するアルキル基である〕

を特徴とする。 R^{32} 基は、油に対する本発明の組成物の溶解度を維持するのに充分な大きさの直鎖若しくは分枝鎖の基とすることができる。典型的なジエステルはチオジアルカン酸、たとえばプロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸及びヘキサン酸のアチル、アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、トリデシル、ミリスチル、ペンタデシル、セチル、ヘプタデシル、ステアリル、ラウリル及びエイコシルジエステルを包含する。ジエステルスルフィドのうち、特定例は3, 3'-チオジプロピオン酸ジラウリルである。

他の好適具体例において、硫化有機化合物(成分(B))は、少なくとも1種のジエノフィルと少なくとも1種の脂肪酸共役ジエンとのディールス・アドラー・アダクトである特定種類の環式若しくは二環式オレフィンから誘導される。硫化されたディールス・アドラー・アダクトは、各種の硫化剤を下記に充分説明するディールス・アドラー

- 127 -

・アダクトと反応させて製造することができる。好ましくは硫化剤は硫黄である。

ディールス・アドラー・アダクトは当業界で周知された種類の化合物であって、ディールス・アドラー反応のジエン合成により製造される。この種の化合物に関する従来技術の要約はA. S. オニスシェンコにより文献[Russian monograph, 「Dienovyi Sintez」, Izdatel'stvo Akademii Nauk SSSR(1963)]に見られる。〔この文献はL. マンデルにより英語訳としてA. S. オニスシェンコ「ジエン合成」、N. Y. ダニエル・デイビー・アンド・カンパニー社(1964)として翻訳されている〕(ここに引用するこれら文献を本明細書中に参考のため引用する)。

本発明に使用される硫化組成物(成分(B))は、少なくとも1種の硫化テルペン化合物又は少なくとも1種のテルペンと少なくとも1種の他のオレフィン系化合物とからなる混合物を硫化して作成される組成物とすることができる。

本明細書で用いる「テルペン化合物」という用

- 128 -

語は、たとえばターペンチン、松油及びジペンチン類に含有されるような実験式 $C_{10}H_{16}$ を有する各種の異性体テルペン炭化水素、並びに各種の合成及び天然の酸素含有誘導体を包含することを意図する。一般に、これら各種の化合物の混合物を、特にたとえば松油及びターペンチンのような天然物質を使用する場合に用いる。たとえば過熱水蒸気での廃松材の分解蒸留により得られる松油は、たとえば α -テルピネオール、 β -テルピネオール、 α -フェンコール、カンファー、ボルネオール/イソボルネオール、フェンコン、エストラゴール、ジヒドロ α -テルピネオール、アネソール及びその他のモノテルペン炭化水素のようなテルペン誘導体の混合物からなっている。上記松油における各種成分の特定比及び量は、特定の原料及び精製の程度に依存する。松油誘導生成物の群は、ハーキュリース・インコーポレーテッド社から市販されている。一般にハーキュリース・インコーポレーテッド社から入手しうるテルペンアルコールとして知られた松油製品が、本発明に使用する

- 129 -

- 130 -

硫化生成物の製造に特に有用であることが判明した。この種の製品の例は約95~97%の α -テルピネオール、すなわち96.3%の第三級アルコールを典型的に含有する高純度の第三級テルペンアルコールを含有する α -テルピネオール；テルペンハイドレート脱水により得られる異性体テルピネオールの混合物であって約50~65重量%の α -テルピネオールと15~20%の β -テルピネオールと18~20%の他の第三級テルペンアルコールとを含有する異性体テルピネオールの混合物としてのテルピネオール 318ブライムを包含する。さらに、有用な松油製品の他の混合物及び種類がヤルモール 302、ヘルコ・バイン・オイル、ヤルモール 302W、ヤルモールド及びヤルモール60のような名称でハーキュリス社から入手することができる。

本発明の組成物に用いるテルペン化合物は硫化テルペン化合物、テルペン化合物の硫化混合物、又は少なくとも1種のテルペン化合物と少なくとも1種の硫化テルペン化合物との混合物とするこ

とができる。硫化テルペン化合物は、テルペン化合物を硫黄、ハロゲン化硫黄又は硫黄若しくは二硫化硫黄と硫化水素との混合物で硫化して製造することができ、これにつき以下詳細に説明する。さらに、各種のテルペン化合物の硫化につき従来技術に記載されている。たとえば、松油の硫化は米国特許第 2,012,443号公報に記載されている。

テルペン化合物と混合しうる他のオレフィン系化合物は、たとえば前記したような数種の任意のオレフィン系化合物とすることができる。

テルペンと組合せて使用される他のオレフィン系化合物は不飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸エステル、その混合物、又はこれと上記オレフィンとの混合物とすることもできる。ここに用いる「脂肪酸」という用語は、天然の植物若しくは動物油脂の加水分解によって得ることができる酸を意味する。一般に、これらの脂肪酸は16~20個の炭素原子を有し、かつ飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸との混合物である。一般に、天然の植物若しくは動物油脂に含有される不飽和脂肪酸は1個若しくはそれ以上の二重結

- 131 -

合を有することができ、この種の酸はパルミトレン酸、オレイン酸、リノレン酸、リノール酸及びエルシン酸を包含する。

不飽和脂肪酸は、たとえば天然の動物及び植物油、たとえばラード油、トール油、落花生油、大豆油、綿実油、ヒマワリ種油若しくは小麦胚芽油から得られるような酸の混合物で構成することができる。トール油はロジン酸（主としてアビエチン酸）と不飽和脂肪酸（主としてオレイン酸及びリノレン酸）との混合物である。トール油は木材パルプを製造するための硫酸法における副産物である。

特に好適な不飽和脂肪酸エステルは脂肪油、すなわち天然の上記脂肪酸とグリセリンとのエステル及び同様な構造の合成エステルである。天然産の不飽和を有する油脂の例は、たとえばニート・フット・オイル、ラード油、デボット脂肪、ビーフラウなどの動物脂肪を包含する。天然植物油の例は綿実油、コーン油、ケシの実油、サフラワ油、ゴマ油、大豆油、ヒマワリ種油、種油及び小

- 132 -

麦胚芽油を包含する。

同様に有用である脂肪酸エステルは、上記種類の脂肪酸オレフィン系酸類、たとえばオレイン酸、リノレン酸、リノール酸及びベヘン酸からアルコール及びポリオールとの反応により製造することができる。上記酸と反応させうる脂肪酸アルコールの例は一価アルコール、たとえばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなど、並びに多価アルコール、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリンなどを包含する。

本発明の組成物を製造する際にテルペン化合物と共に用いられる他のオレフィン化合物は、前記オレフィン化合物の硫化誘導体を包含する。たとえば、オレフィン系は任意の1種若しくはそれ以上の上記オレフィン系化合物、その硫化誘導体、又は前記オレフィン系化合物と硫化誘導体との混合物とすることができる。硫化誘導体は、たとえば硫黄、ハロゲン化硫黄又は硫黄若しくは二硫化硫

- 133 -

- 134 -

黄と硫化水素との混合物のような硫化剤を用いて当業界で知られた方法により製造することができる。

成分(Ⅱ)として有用なアミン酸化防止剤の例はフェニル置換及びフェニレン置換されたアミン、N-ニトロフェニルヒドロキシルアミン、イソインドリン化合物、ホスフィノジチオン酸-ビニルカルボキシレートアダクト、ホスホロジチオン酸エステル-アルデヒド反応生成物、ホスホロジチオン酸-置換アルキレン反応生成物、テレフタル酸のシリルエステル、ビス-1, 3-アルキルアミノ-2-アロパノール、アンスラニルアミド化合物、アンスラニル酸エステル、 α -メチルスチレン化芳香族アミン、芳香族アミンと置換ベンゾフェノン、アミノグアニジン、過酸化水素処理されたフェノチアジン、N-置換フェノチアジン、及びトリアジン、3-第三アルキル置換されたフェノチアジン、アルキル化ジフェニルアミン、4-アルキルフェニル-1-アルキル-2-ナフチルアミン、ジベンズアゼピン化合物、弗素化芳香族

アミン、アルキル化ポリヒドロキシベンゼノイド化合物、置換インダン、ジメチルオタデンルホスホネート-アリールイミノジアルカノール共重合体及び置換ベンゾジアゾボロールである。

アミン酸化防止剤の例

N, N'-ジイソプロピル-p-フェニレンジアミン; N, N'-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン; N, N'-ビス(1, 4-ジメチルペンチル)-p-フェニレンジアミン; N, N'-ビス(1-エチル-3-メチルペンチル)-p-フェニレンジアミン; N, N'-ビス(1-メチルヘプチル)-p-フェニレンジアミン; N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン; N, N'-ジ(ナフチル-2)-p-フェニレンジアミン; N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン; N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン; N-(1-メチルヘプチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン; N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミ

- 135 -

ン; 4-(p-トルエンスルホンアミド)ジフェニルアミン; N, N'-ジメチル-N, N'-ジsec-ブチル-p-フェニレンジアミン、ジフェニルアミン; 4-イソプロポキシジフェニルアミン; N-フェニル-1-ナフチルアミン; N-フェニル-2-ナフチルアミン; オクチル化ジフェニルアミン; 4-n-ブチルアミノフェニル; 4-ブチルアミノフェノール; 4-ノナノイルアミノフェノール; 4-ドデカノイルアミノフェノール; 4-オクタデカノイルアミノフェノール; ジ-(4-メトキシフェニル)アミン; 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ジメチルアミノメチルフェノール; 2, 4'-ジアミノジフェニルメタン; 2, 4'-ジアミノジフェニルメタン; N, N, N', N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン; 1, 2-ジ[(2-メチルフェニル)アミノ]エタン; 1, 2-ジ(フェニルアミノ)アロパン; (p-トリル)ピグアニド; ジ[4-(1', 3'-ジメチルブチル)フェニル]アミン; tert-オクチル化N-フェニル-

1-ナフチルアミン; 並びにモノ-及びジ-アルキル化tert-ブチル-/tert-オクチル-ジフェニルアミンの混合物。

溶解性の有機硼酸塩、炭酸塩及び亜硫酸塩は、アルキル-及びアリール-(及び混成アルキル、アリール)-置換硼酸塩、アルキル-及びアリール-(及び混成アルキル、アリール)-置換炭酸塩、アルキル-及びアリール-(及び混成アルキル、アリール)-置換亜硫酸塩、並びにアルキル-及びアリール-(及び混成アルキル、アリール)-置換ジチオ硼酸塩、たとえばO, O, S-トリアルキル置換ジチオホスフェート、O, O, S-トリアリールジチオホスフェート、及びアルキル基とアリール基とにより混合置換されたO, O, S-トリアリールジチオホスフェート及びジチオホスフェート、ホスホロチオニルスルフィド、燐含有シラン、ポリフェニレンスルフィド、ホスフィン酸のアミン塩及びキノンホスフェートを包含する。

本発明の組成物において成分(Ⅱ)として好適

- 137 -

- 138 -

なものは、酸化防止剤としての少なくとも1種の硫化アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物である。硫化されたアルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物及びその製造方法は当業界で知られており、かつたとえば米国特許（これらを参考のためここに引用する）第 2,139,766号、第 2,198,828号、第 2,230,542号、第 2,836,565号、第 3,285,854号、第 3,536,166号、第 3,844,956号、第 3,951,830号及び第 4,115,287号各公報に開示されている。

一般に、硫化されたアルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物は、アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物をたとえば元素硫黄、ハロゲン化硫黄（たとえば一塩化硫黄若しくは二塩化硫黄）、硫化水素と二硫化硫黄との混合物などの硫化剤と反応させて作成することができる。好適硫化剤は硫黄及びハロゲン硫黄、特に塩化硫黄であり、二塩化硫黄（ SCl_2 ）が特に好適である。

成分（B）を製造すべく硫化されるアルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物は、一般に少なくとも

1個のヒドロキシ基（たとえば1〜3個のヒドロキシ基）と少なくとも1個のアルキル基（たとえば1〜3個アルキル基）とを同一の芳香族環に結合して有する化合物である。通常、アルキル基は約 3〜100個、好ましくは約 6〜20個の炭素原子を有する。アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物はアルキルレゾルシノール、ハイドロキノン及びカテコールにより例示されるように2個以上のヒドロキシ基を有することができ、或いは2個以上のアルキル基を有することもできるが、一般にこれはそれぞれ1個のみを含有する。アルキル基とヒドロキシ基とが互いにオルト、メタ及びパラである化合物、並びにこの種の化合物の混合物も本発明の範囲内である。アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物の例はn-プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、n-ブチルフェノール、t-ブチルフェノール、ヘキシルフェノール、ヘプチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、（プロベン四環体）-置換フェノール、オクタデシルフ

- 139 -

エノール、エイコシルフェノール、ポリブテン（分子重約1000）-置換フェノール、n-ドデシルレゾルシノール及び2,4-ジ-tert-ブチルフェノール、並びにこれらに対応するアルキル置換カテコールである。さらに、アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物とホルムアルデヒド又はたとえばトリオキサン若しくはパラホルムアルデヒドのようなホルムアルデヒド生成試薬との反応により製造しうる種類のメチレン-架橋されたアルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物も包含される。

硫化されたアルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物は、典型的にはアルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物を硫化剤と約 100〜250℃の範囲の温度で反応させて製造される。この反応は、たとえばトルエン、キシレン、石油ナフサ、鉱油、セロソルブなどの實質的に不活性な希釈剤にて行なうことができる。硫化剤がハロゲン化硫黄であり、特に希釈剤を用いない場合は、たとえば反応混合物を減圧ストリッピングし或いはこれに窒素のような不活性ガスを吹込むことにより、ハロゲン化水素

- 140 -

のような酸性物質を除去するのがしばしば好適である。硫化剤が硫黄であれば、硫化された生成物に、たとえば窒素若しくは空気のような不活性ガスを吹込んで酸化硫黄などを除去することがしばしば有利である。

成分（B）として本発明に有用なものは、次の米国特許（これらの開示をここに参考のため全体として引用する）にも開示されている：米国特許第 3,451,168号、第 3,458,495号、第 3,470,699号、第 3,511,780号、第 3,687,848号、第 3,770,854号、第 3,850,822号、第 3,878,733号、第 3,929,654号、第 4,115,287号、第 4,138,041号、第 4,153,562号、第 4,367,152号及び第 4,737,361号。

成分 C

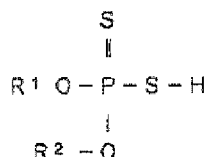
本発明の組成物における成分（C）は、少なくとも1種のジヒドロカルビルジチオホスフェートを含む摩耗防止剤であり、ここでジヒドロカルビル基は平均して少なくとも3個の炭素原子を有する。特に有用なものは少なくとも1種のジヒドロカル

- 141 -

- 142 -

ビルジチオ燐酸の金属塩であって、ヒドロカルビル基は平均して少なくとも3個の炭素原子を有する。

ジヒドロカルビルジチオホスフェートを誘導する酸は、式 (X X VII) :



〔式中、 R^1 及び R^2 は同一若しくは異なり、かつ上記任意の基のアルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、アルカリール若しくは置換された實質的に炭化水素誘導基であり、さらに酸における R^1 及び R^2 基はそれぞれ平均して少なくとも3個の炭素原子を有する〕

の酸によって示すことができる。

「實質的に炭化水素」という用語は、たとえばエーテル、エステル、ニトロ若しくはハロゲンのような置換基（たとえば1〜4個の置換基を有す

る）の基を意味し、しかもこの基の炭化水素特性に實質的に影響を与えないものを意味する。

適する R^1 及び R^2 基の特定例はイソプロピル、イソブチル、*n*-ブチル、sec-ブチル、*n*-ヘキシル、ヘプチル、2-エチルヘキシル、ジイソブチル、イソオクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、アチルフェニル、*o*、*p*-ジベンチルフェニル、オクチルフェニル、ポリイソブテン（分子量 350）-置換フェニル、テトラプロピレン-置換フェニル、 β -オクチルブチルナフチル、シクロベンチル、シクロヘキシル、フェニル、クロルフェニル、*o*-ジクロルフェニル、プロモフェニル、ナフテニル、2-メチルシクロヘキシル、ベンジル、クロルベンジル、クロルベンチル、ジクロルフェニル、ニトロフェニル、ジクロルデシル、及びキセニル基を包含する。約 3〜30個の炭素原子を有するアルキル基及び約 6〜30個の炭素原子を有するアリール基が好適である。特に好適な R^1 及び R^2 基は 4〜18個の炭素原子を有するアルキルで

- 143 -

める。

ホスホロジチオン酸は、五硫化燐とアルコール若しくはフェノールとの反応により容易に得られる。この反応は、約20〜200℃の温度における4モルのアルコール若しくはフェノールと1モルの五硫化燐との混合を含む。反応が生ずる際に、炭化水素が放出される。アルコール、フェノール若しくはその両者の混合物、たとえば $\text{C}_3 \sim \text{C}_{30}$ アルカノール、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ 芳香族アルコールなどの混合物も使用することができる。

本発明に有用である金属塩は第I族の金属、第II族の金属、アルミニウム、鉛、錫、モリブデン、マンガン、コバルト及びニッケルを含有するような塩を包含する。亜鉛が好適金属である。酸と反応させる金属化合物の例は炭化リチウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム、リチウムベンチレート、炭化ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、ナトリウムメチレート、ナトリウムプロピレート、ナトリウムフェノキシド、炭化カリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、カリウム

メチレート、炭化鉛、炭酸鉛、炭化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、マグネシウムエチレート、マグネシウムプロピレート、マグネシウムフェノキシド、炭化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、カルシウムメチレート、カルシウムプロピレート、カルシウムベンチレート、炭化亜鉛、水酸化亜鉛、炭酸亜鉛、亜鉛プロピレート、炭化ストロンチウム、水酸化ストロンチウム、炭化カドミウム、水酸化カドミウム、炭酸カドミウム、カドミウムエチレート、炭化バリウム、水酸化バリウム、バリウム水和物、炭酸バリウム、バリウムエチレート、バリウムベンチレート、炭化アルミニウム、アルミニウムプロピレート、炭化鉛、水酸化鉛、炭酸鉛、炭酸錫、錫プロピレート、炭化コバルト、水酸化コバルト、炭酸コバルト、コバルトベンチレート、炭化ニッケル、水酸化ニッケル及び炭酸ニッケルを包含する。

幾つかの例において、或る種の成分（特にカルボン酸若しくは金属カルボン酸塩、たとえば少量の

- 145 -

- 146 -

金属酢酸塩又は金属反応体と組合せて使用される酢酸)を混入すれば、反応を容易化させると共に改良された生成物をもたらす。たとえば、約5%までの酢酸亜鉛を所要量の酸化亜鉛と組合せて使用すれば、ホスホロジチオ酸亜鉛の生成を容易化させる。

金属ホスホロジチオン酸塩の製造は当業界で周知されており、多数の発明特許、たとえば米国特許第 3,293,181号、第 3,397,145号、第

3,396,109号及び第 3,442,804号に記載されており、本発明に有用な有機ホスホロジチオン酸の金属塩の製造が記載されている限り、その開示を参考のためここに引用する。

さらに、成分(C)として有用なものはジチオ酸化合物のアミン誘導体であり、たとえば米国特許第 3,637,499号公報に記載されており、その開示全体を参考のためここに引用する。

潤滑組成物

潤滑油組成物、たとえば自動車トランスミッション液、ディーゼルエンジン(すなわち圧縮点火エ

ンジン)などに適した重質油は、本発明の添加剤を用いて製造することができる。ガソリンエンジンとディーゼルエンジンとの両者につき同じ潤滑油組成物を使用しうる万能型のクランクケース油も作成することができる。これらの潤滑油組成物は一般に数種の異なる添加剤を含有し、これら添加剤は組成物に必要とされる特性を与える。これら種類の添加剤には粘度指数向上剤、酸化防止剤、腐蝕防止剤、洗剤、流動点降下剤、他の摩耗防止剤などが包含され、ただし充分処方された油は本発明の低い全SASH要件を満たすものとする。

重質ディーゼル潤滑油組成物の製造に際し、10~80重量%、たとえば20~80重量%の活性成分濃厚物の形態で添加剤を炭化水素油、たとえば鉱物潤滑油又は他の適する溶剤に導入するが一般的慣例である。一般に、これら濃厚物は最終潤滑剤、たとえばクランクケースモータ油を作成する際に、添加剤パッケージの1重量部当り 3~100重量部、たとえば 5~40重量部の潤滑油で希釈することができる。勿論、濃厚物の目的は各種材料の取扱を固

固でなくかつ固形でなくすると共に、最終配合物における溶解若しくは分散を容易化させることである。たとえば成分(A)の無灰分分散剤は一般に、たとえば潤滑油フラクションにおける40~80重量%濃厚物として用いられる。

本発明の成分A、B及びCは一般に、天然及び合成潤滑油及びその混合物を包含する潤滑粘度の油からなる潤滑油ベースストックと混合して使用される。

成分A、B及びCは、任意便利な方法で潤滑油中に混入することができる。たとえば、これら混合物は、これを油中に所望レベルのそれぞれ洗剤防止剤及び摩耗防止剤の濃度にて分散させ或いは溶解させることにより、油に直接添加することができる。追加潤滑油中へのこのような配合は、室温又は高められた温度で行なうことができる。或いは、成分A、B及びCを適する油溶性溶剤及びベース油と配合して濃厚物を形成させ、次いでこの濃厚物を潤滑油ベースストックと配合して最終組成物、すなわち充分処方された潤滑油組成物を

得ることができる。典型的には、この種の濃厚物は活性成分(A、B、C)に基づき約10~約40重量%、好ましくは約20~約35重量%の成分A無灰分分散添加剤と、典型的には約30~40重量%、好ましくは約15~25重量%の成分B酸化防止添加剤と、典型的には約 5~15重量%、好ましくは約 7~12重量%の成分C摩耗防止添加剤と、典型的には約 30~80重量%、好ましくは約40~60重量%のベース油とを濃厚物重量に対して含有する。

本発明の充分処方された潤滑油組成物は、さらに(1) 0.01~約 0.6重量% SASH、好ましくは約 0.1~約 0.5重量% SASH、より好ましくは約 0.2~約 0.45重量% SASHの全硫酸灰分値(SASH)濃度、並びに(2)約 0.01: 1~約 0.2: 1、好ましくは約 0.02: 1~0.15: 1、より好ましくは約 0.03: 1~0.1: 1の重量% SASH対重量%成分Aの比を特徴とする。本明細書にて「全硫酸灰分」という用語は、ASTM D 574により所定の油につき測定される灰分の全重量%(油の金属成分に基づく)

を意味する。

さらに、この種の充分処方された油には、成分 A (重量% A)、B (重量% B) 及び C (重量% C) の重量%濃度を選択して重量% A > (重量% B + 重量% C) となるようにし、好ましくは重量% A > 重量% B > 重量% C とする。

好ましくは、成分 C が上記ジヒドロカルビルジチオ燐酸の少なくとも 1 種の金属塩からなり、かつ油が追加成分として金属含有洗剤阻止剤 (たとえば過塩基性若しくは中性アルカリ及び (又は) アルカリ土類金属スルホン酸塩、石炭酸塩、サリチル酸塩など、これらについては下記に説明する) をも含有する本発明の充分処方された油において、ジヒドロカルビルジチオ燐酸の金属塩に基因する油の全硫酸化灰分値の重量比 (SASH_C) と金属含有洗剤阻止剤成分に基因する油の全硫酸化灰分値の重量比 (SASH_D) との比率は、SASH_C:SASH_D 比が約 0.5:1~1:1、好ましくは約 0.5:1~0.9:1、特に好ましくは約 0.5:1~0.8:1 となるようにする。

- 151 -

ールのジフェニルエーテル、1000~1500 の分子量を有するポリプロピレングリコールのジエチルエーテル)、並びにそのモノー及びポリーカルボン酸エステル、たとえば酢酸エステル、混合 C₃~C₈ 脂肪酸エステル及びテトラエチレングリコールの C₁₃ オキソ酸ジエステルを例とする。

他の適する種類の合成潤滑油はジカルボン酸 (たとえばフタル酸、コハク酸、アルキルコハク酸及びアルケニルコハク酸、マレイン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、フマル酸、アジピン酸、リノレン酸二量体、マロン酸、アルキルマロン酸、アルケニルマロン酸) と各種のアルコール (たとえばブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノエーテル、プロピレングリコール) とのエステルからなっている。これらエステルの特定例はアジピン酸ジブチル、セバシン酸ジ (2-エチルヘキシル)、フマル酸ジ n-ヘキシル、セバシン酸ジオクチル、アゼライン酸ジ

典型的には、成分 A、B 及び C のための潤滑油ベースストックは、追加燐加剤を混入することにより選択的機能を果して潤滑油組成物 (すなわち配合物) を形成するのに適する。

天然油は動物油及び植物油 (たとえばヒマシ油、ラード油)、液状石油及びヒドロファイニング、溶剤処置若しくは酸処理されたパラフィン系、ナフテン系及び混合パラフィナフテン系の鉱物潤滑油を包含する。石炭若しくはシェール油から得られ潤滑粘度の油も有用なベース油である。

酸化アルキレン重合体及び共重合体、並びに末端ヒドロキシ基がエステル化、エーテル化などにより改変されているその誘導体は、他の種類の公知の合成潤滑油を構成する。これらは、酸化エチレン若しくは酸化プロピレンの重合により作成されるポリオキシアルキレン重合体、これらポリオキシアルキレン重合体のアルキル及びアリールエーテル (たとえば 1000 の平均分子量を有するメチルポリイソプロピレングリコールエーテル、500~1000 の分子量を有するポリエチレングリコ

- 152 -

イソオクチル、アゼライン酸ジイソデシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジデシル、セバシン酸ジエイコシル、リノレン酸二量体の 2-エチルヘキシルジエステル、並びに 1 モルのセバシン酸を 2 モルのテトラエチレングリコール及び 2 モルの 2-エチルヘキサン酸と反応させて生成される複合エステルを包含する。

さらに、合成油として有用なエステルは C₅~C₁₂ モノカルボン酸とポリオール及びポリオールエーテル、たとえばネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール及びトリペンタエリスリトールのようなポリオールエーテルとから作成されたものも包含する。

たとえばポリアルキル、ポリアリール、ポリアルコキシー若しくはポリアリールオキシーシロキサン油及びシリケート油のような珪素に基づく油が他の有用な種類の合成潤滑油を構成する。これらはテトラエチルシリケート、テトライソプロピルシリケート、テトラ (2-エチルヘキシ

- 153 -

- 154 -

ル)シリケート、テトラ(4-メチル-2-エチルヘキシル)シリケート、テトラ(ド-ヒ-ブチルフェニル)シリケート、ヘキサ(4-メチル-2-ペンチン)ジシロキサン、ポリ(メチル)シロキサン、及びポリ(メチルフェニル)シロキサンを包含する。他の合成潤滑油は、炭含有の酸の液体エステル(たとえば燐酸トリクレシル、燐酸トリオクチル、デシルホスホン酸のジエチルエステル)及び高分子テトラヒドロフランを包含する。

未精製、精製及び再精製の油も本発明の潤滑油に使用することができる。未精製油は、天然若しくは合成原料からさらに精製処理することなく直接得られるものである。たとえば、レトルト操作から直接得られるシェール油、蒸留から直接得られる石油、又はエステル工程から直接得られかつさらに処理することなく使用されるエステル油が未精製油である。精製油は未精製油と同様であるが、ただしこれらは1回若しくはそれ以上の精製工程でさらに処理されて1つ若しくはそれ以上の

性質を改善したものである。この種の多くの精製技術、たとえば蒸留、溶剤抽出、酸若しくは塩基抽出、濾過、及びパーコレーションは当業者に公知である。再精製油は、既に使用された精製油に適用される精製油を得るために使用されると同様な方法により得られる。この種の再精製油は再精製若しくは再処理油としても知られ、しばしば消費添加剤及び油分解生成物を除去するための技術によりさらに処理される。

本発明の新規な組成物は、V. I 向上剤と共に使用してマルチグレードのディーゼルエンジン潤滑油を生成させることができる。粘度改質剤は高温度及び低温度操作性を潤滑油に付与すると共に、高温度にて比較的粘性を維持させることができ、さらに低温度にて許容しうる粘度若しくは流動性を示す。粘度改質剤は一般に高分子量の炭化水素重合体であってポリエステルを包含する。さらに、粘度改質剤は、たとえば分散特性を付加するような他の性質若しくは機能を含ませるよう誘導することもできる。これらの潤滑油の粘度改質性

- 155 -

重合体は一般に $10^3 \sim 10^6$ 、好ましくは $10^4 \sim 10^5$ 、たとえば20,000~250,000の数平均分子量を有し、これはゲル透過クロマトグラフィー若しくは浸透圧法によって測定される。

適する炭化水素重合体の例は2種若しくはそれ以上の $C_2 \sim C_{30}$ (たとえば $C_2 \sim C_8$)オレフィンの単量体よりなる単独重合体及び共重合体を包含し、前記オレフィン類は α -オレフィン及び内部オレフィンの両者を包含して直鎖、分枝鎖、脂肪族、芳香族、アルキル芳香族、脂環式などとすることができる。しばしば、これらはエチレンと $C_3 \sim C_{30}$ オレフィンとの共重合体であり、特に好適なものはエチレンとプロピレンとの共重合体である。たとえばポリイソブチレン、 C_6 及び高級 α -オレフィンの単独重合体及び共重合体、アタクチックポリプロピレン、水素化重合体及び共重合体、並びにスチレンとたとえばイソブレン及び(又は)ブタジエンとの三元重合体及びその水素化橋連体のような他の重合体も使用することができる。重合体は、たとえば混練、押出、酸化

- 156 -

若しくは熱分解により分子量を減成することもでき、また酸化して酸素を含有することもできる。

好適な炭化水素重合体は15~90重量%のエチレン、好ましくは30~80重量%のエチレンと10~85重量%、好ましくは20~70重量%の1種若しくはそれ以上の $C_3 \sim C_{20}$ 、好ましくは $C_3 \sim C_{10}$ 、より好ましくは $C_3 \sim C_8$ α -オレフィンとを含有するエチレン共重合体である。必須ではないが、この種の共重合体は好ましくはX線及び示差走査熱量分析法により測定して25重量%未満の結晶化度を有する。エチレンとプロピレンとの共重合体が最も好適である。共重合体を形成すべく或いはエチレン及びプロピレンと組合せて使用することにより三元重合体、四元重合体などを形成すべくプロピレンの代りに使用するのに適した他の α -オレフィンは1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどを包含する。さらに、たとえば4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、5-メチルペンテン-1、4、4-ジメチル-1-ペ

- 157 -

- 158 -

ンテン、及び6-メチルヘプテン-1など、並びにその混合物のような分枝鎖 α -オレフィン類も包含される。

エチレンと前記C₃~C₈ α -オレフィンと非共役ジオレフィン若しくはこれらジオレフィンの混合物との三元重合体、四元重合体なども使用することができる。一般に、非共役ジオレフィンの量は存在させるエチレンと α -オレフィンとの全量に対し約0.5~20モル%、好ましくは約1~約7モル%の範囲である。

好適な粘度改質性重合体の種類は米国特許第4,540,753号及び第4,804,794号公報に開示されたものであり、その開示全体をここに参考のため引用する。

さらに、窒素-若しくはエステル-含有の高分子粘度指数向上性分散剤も包含され、これらはたとえば接グRAFT化されたエチレン-プロピレンとたとえば無水マレイン酸のような活性単量体との共重合体のような誘導化重合体であって、さらにアルコール若しくはアミン、たとえばアルキレ

ンポリアミン若しくはヒドロキシアミンと反応させることができ(たとえば米国特許第4,089,794号、第4,160,739号、第4,137,185号参照)、或いはたとえば米国特許第4,068,056号、第4,068,058号、第4,146,489号及び第

4,149,984号各公報に示されたような窒素化合物と反応した若しくはグラフト化したエチレンとプロピレンとの共重合体も含まれる。

ポリエステルV、I向上剤は一般にエチレン系不飽和C~C₈モノ-及びジ-カルボン酸、たとえばメタクリル酸及びアクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸などのエステルの重合体である。

使用しうる不飽和エステルの例は、少なくとも1個の炭素原子、好ましくは12~20個の炭素原子を有する脂肪族飽和モノアルコールのエステルを包含し、たとえばアクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸エイコサニル、アクリル酸ドコサニル、メタクリル酸デシル、フマル酸ジアミル、メタクリル酸ラウ

- 159 -

リル、メタクリル酸セチル、メタクリル酸ステアリルなど、並びにその混合物を包含する。

他のエステルはC₂~C₂₂ 脂肪酸若しくはモノカルボン酸、好ましくは飽和されたビニルアルコールエステル、たとえば酢酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、オレイン酸ビニルなど、並びにその混合物を包含する。ビニルアルコールエステルと不飽和酸エステルとの共重合体、たとえば酢酸ビニルとフマル酸ジアリルとの共重合体も使用することができる。

これらエステルは、さらに他の不飽和単量体、たとえばオレフィン類、たとえば不飽和エステル1モル当り又は不飽和酸若しくは酸無水物1モル当り0.2~5モルのC₂~C₂₀脂肪族若しくは芳香族オレフィンと共重合体させ、次いでエステル化することもできる。たとえば、スチレンとアルコール及びアミンでエステル化れた無水マレイン酸との共重合体も知られている(たとえば米国特許第3,702,300号参照)。

- 161 -

- 160 -

この種のエステル重合体は、重合しうる不飽和窒素含有単量体とグラフト化させ、或いはエステル共重合させてV、I向上剤に分散性を付与することもできる。適する不飽和窒素含有単量体の例は4~20個の炭素原子を有するもの、たとえば α -(β -ジエチルアミノエチル)スチレンのようなアミノ置換オレフィン；重合しうるエチレン系不飽和置換基を有する塩基性窒素含有複素環化合物、たとえばビニルピリジン、並びにビニルアルキルピリジン、たとえば2-ビニル-5-エチルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、3-メチル-5-ビニルピリジン、4-メチル-2-ビニルピリジン、4-エチル-2-ビニルピリジン及び2-ブチル-1,5-ビニルピリジンなどを包含する。

たとえばN-ビニルピロリドン若しくはN-ビニルピペリドンのようなN-ビニルラクタムも適している。

ビニルピロリドンが好適であり、かつN-ビニ

- 162 -

ルピロリドン、N-(1-メチルビニル)ピロリドン、N-ビニル-5-メチルピロリドン、N-ビニル-3,3-ジメチルピロリドン、N-ビニル-5-エチルピロリドンなどを例とする。

この種の窒素-及びエステル-含有の高分子粘度指數向上分散剤は一般に、充分配合された油中に約 0.05 ~ 10 重量%、好ましくは約 0.1 ~ 5 重量%、より好ましくは約 0.5 ~ 3 重量%の濃度で用いられ、油組成物に所要の分散性を付与すべく用いられる上記成分(A)無灰分散剤の量を減少させることができる(たとえば約 0.5 重量%まで)。

一般に、金属洗剤阻止剤は1種若しくはそれ以上の有機スルホン酸(一般に石油スルホン酸又は合成的に製造されたアルカリールスルホン酸)、石油ナフテン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルフェノール、アルキレン-ビスフェノール、油溶性脂肪酸などの塩基性(すなわち過塩基性)アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属塩

(又はその混合物、たとえばCa及びMg塩の混合物)であり、たとえば米国特許第 2,501,731号、第 2,616,904号、第 2,616,905号、第 2,616,906号、第 2,616,911号、第 2,616,924号、第 2,616,925号、第 2,617,049号、第 2,777,874号、第 3,027,325号、第 3,256,186号、第 3,282,835号、第 3,384,585号、第 3,373,108号、第 3,365,396号、第 3,342,733号、第 3,320,162号、第 3,312,618号、第 3,318,609号及び第

3,562,159号に記載されている。例示の目的で、上記特許の開示を本明細書中に、本発明に有用な錯体が記載されている限りここに参考のため引用する。石油スルホン酸塩のうち、最も有用な生成物は適する石油フラクションをスルホン化し、次いで酸スラッジを除去すると共に精製することにより作成されたものである。合成アルカリールスルホン酸は一般にアルキル化されたベンゼンから製造され、たとえばベンゼンとたとえばテトラプロピレン、C₁₈~C₂₄炭化水素重合体などの重合体とのフリーデル・クラフト反応生成物である。

- 163 -

適する酸は、酸化ジフェニレンチアンスレン、フェノールチオキシソ、ジフェニレンスルフィド、フェノチアジン、酸化ジフェニル、ジフェニルスルフィド、ジフェニルアミン、シクロヘキサン、デカヒドロナフタレンなどの化合物のアルキル化誘導体をスルホン化して得ることができる。

洗剤としては、高塩基性のアルカリ金属及びアルカリ土類金属スルホン酸塩がしばしば使用される。これらは一般に、油溶性スルホン酸塩若しくはアルカリールスルホン酸と存在するスルホン酸の完全中和に要するよりも過剰のアルカリ及び(又は)アルカリ土類金属化合物とからなる混合物を加熱し、次いで過剰の金属を二酸化炭素と反応させて所望の過塩基性を付与することにより分散された炭酸錯体を形成することにより製造される。典型的には、スルホン酸はアルキル置換された芳香族炭化水素、たとえば萘若しくは(又は)抽出により或いは芳香族炭素のアルキル化による石油の分画から得られたものであり、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、ジフェ

- 164 -

ニル及びハロゲン誘導体、たとえばクロルベンゼン、クロルトルエン及びクロルナフタレンをアルキル化して得られるものである。アルキル化は触媒の存在下で行なうことができ、アルキル化剤は約 3~30個以上の炭素原子を有する。たとえばハロパラフィン、パラフィンの脱水素により得られるオレフィン、エチレン、プロピレンなどから製造されるポリオレフィンも含めて適している。アルカリールスルホネートは一般に約 9~約70個若しくはそれ以上の炭素原子、好ましくは約16~約50個の炭素原子をアルキル置換芳香族成分当りに含有する。

これらアルカリールスルホン酸を中和する際に使用してスルホン酸塩を形成するアルカリ及びアルカリ土類金属化合物はマグネシウム、カルシウム及びバリウム、ナトリウム、リチウム及びカリウムの酸化物及び水酸化物、アルコキシド、炭酸塩、カルボン酸塩、硫化合物、ヒドロスルフィド、硝酸塩、亜硝酸塩及びエーテルを包含する。その例は酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酢酸マグ

- 165 -

- 166 -

ネシウム及び亜鉛マグネシウムである。上記したように、アルカリ土類金属化合物は、アルカリールスルホン酸の完全中和に要するよりも過剰に使用される。一般に、その量は完全中和に要する金属の化学量論量に対し約 100～220%の範囲であるが、少なくとも 125%を使用するのが好適である。

塩基性アルカリ土類金属アルカリールスルホン酸塩の種々の他の作成も、たとえば米国特許第 3,150,086号及び第 3,150,083号として知られ、ここではアルコキシド-炭酸塩錯体を炭化水素溶剤-希釈油におけるアルカリールスルホネートでの加水分解によって達成される。

好適なMgスルホン酸添加剤は約 250～約 400の範囲の全塩基数を有するアルキル芳香族スルホン酸マグネシウムであり、スルホン酸マグネシウム含有量は鉱物潤滑油中に分散されたこの添加剤系の全重量に対し約25～約32重量%の範囲である。好適なCaスルホン酸添加剤は約 250～約 500の範囲の全塩基数を有するアルキル芳香族スルホン

酸カルシウムであり、スルホン酸カルシウム含有量は鉱物潤滑油中に分散されたこの添加剤系の全重量に対し約25～約32重量%の範囲である。

使用する錯体の製造に関する特に便利な方法の例としては、たとえば合成されたジドデシルベンゼンスルホン酸のような油溶性スルホン酸を過剰の石灰（たとえば酸1当量当り10当量）及びたとえばメタノール、ヘプチルフェノール若しくはその混合物のような促進剤、及びたとえば鉱油のような溶剤と50～150℃にて混合し、次いでこの処理物質を均質物が得られるまで炭酸化する。スルホン酸、カルボン酸及びその混合物の錯体は、たとえば米国特許第 3,312,818号公報に記載されたような方法で得ることができる。他の例はスルホン酸マグネシウム、その正マグネシウム塩、過剰の酸化マグネシウム、水、及び好ましくはさらにたとえばメタノールのようなアルコールの製造である。

スルホネートカルボキシレート複合体及びカルボキシレート複合体、すなわちたとえばスルホン

- 167 -

酸とカルボン酸との混合物又はカルボン酸単独をスルホン酸の代りに使用する上記したような方法から得られるものは油溶性酸であって、少なくとも約12個の脂肪族炭素原子と約24個以下の脂肪族炭素原子とを有する第一級脂肪酸を包含する。これら酸の例は次のものを包含する：パルミチン酸、ステアリン酸、ミリスチン酸、オレイン酸、リノレン酸、ドデカノン酸、ペヘン酸など。環式カルボン酸も使用することができる。これらは芳香族及び脂環式酸を包含する。芳香族酸はベンゼノイド構造を有するもの（すなわちベンゼン、ナフタレンなど）及び油溶性基若しくは少なくとも約15～18個の炭素原子、好ましくは約15～約200個の炭素原子を全体として有する基を含むものである。芳香族酸の例はステアリル安息香酸、フェニルスチアリン酸、モノ-若しくはポリ-ワックス置換安息香酸若しくはナフトエ酸（ここでワックス基は少なくとも約18個の炭素原子を有する）、セチルヒドロキ安息香酸などを包含する。考えられる脂環式酸は少なくとも約12個、一般に約30個ま

での炭素原子を有する。この種の酸の例は石油ナフテン酸、セチルシクロヘキサンカルボン酸、ジ-ラウリルデカヒドロナフタレンカルボン酸、ジ-オクチルシクロペンタンカルボン酸などである。カルボキシル基の炭素原子の一方若しくは両方が硫黄により交換された上記酸のチオカルボン酸同族体も考えられる。

混合物におけるスルホン酸とカルボン酸との比は少なくとも 1:1（化学当量基準）であり、かつ一般に 5:1未満、好ましくは 1:1～2:1である。

「塩基性塩」及び「過塩基性塩」という用語は、スルホン酸基よりも化学量論的に多量で金属が存在する金属塩を意味するために使用される。

本明細書に使用する「錯体」という用語は、中性若しくは正金属塩に存在するよりも過剰の量で金属を含有する塩基性金属塩を意味する。錯体の「塩基数」は、錯体の1gが滴定により測定して当量となるKOHのmg数である。塩基性塩を作成すべく一般に用いられる方法は、酸の正金属塩の

- 168 -

- 169 -

- 170 -

鉱油溶液をたとえば酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩若しくは硫化物のような金属中和剤と共に5度より高い温度で加熱し、かつ得られた物質を濾過することである。大過剰の金属を混入させるのに役立てるための中和工程における「促進剤」の使用は公知であり、かつこの種の組成物の製造に好適である。促進剤として有用な化合物の例は、たとえばフェノール、ナフトール、アルキルフェノール、チオフェノール、硫化アルキルフェノールのようなフェノール性物質、ホルムアルデヒドとフェノール性物質との縮合生成物、たとえばメタノール、2-アロパノール、オクタノール、セロソルブ、カルビトール、エチレングリコール、ステアリルアルコール及びシクロヘキサノールのようなアルコール；並びにたとえばアニリン、フェニレンジアミン、フェノチアジン、フェノールβ-ナフチルアミン及びデドシルアミンのようなアミン類を包含する。

一般に、上記方法により得られる塩基性組成物は、その全塩基数(TBN)がASTM法D-

2896により測定して約50未満となるまで二酸化炭素で処理される。多くの場合、Ca若しくはMg塩基を少しづつ添加して塩基性の生成物を形成させ、かつ各部分の添加後に炭酸化するのが有利である。この方法により、極めて高い金属比(10若しくはそれ以上)を有する生成物が得られる。本明細書中に使用する「金属比」という用語は、スルホン酸錯体におけるアルカリ土類金属の全当量数と、そこに存在するスルホン酸アニオンの当量数との比を意味する。たとえば、正スルホン酸塩は1.0の金属比を有し、正塩よりも2倍過剰のカルシウムを含有するスルホン酸カルシウム錯体は2.0の金属比を有する。一般に、過塩基性の金属洗剤組成物は少なくとも約1.1、たとえば約1.1~約30の金属比を有し、約2~20の金属比が好適である。

塩基性スルホン酸塩をアンスラニル酸と反応させ、その際に両者を約140~200℃にて加熱するのがしばしば有利である。使用するアンスラニル酸の量は一般に、スルホン酸塩の10部当り約1重

- 171 -

量部未満、好ましくはスルホン酸塩の40~200部当り1部である。アンスラニル酸の存在は、スルホン酸塩の酸化-及び腐蝕-阻止効果を向上させる。

塩基性アルカリ金属及びアルカリ土類金属スルホン酸塩は当業界にて公知であり、かつその製造方法はたとえば米国特許第3,027,325号、第3,312,618号及び第3,350,308号のような多くの特許公報に記載されている。これら及びその他多くの特許公報に記載されたスルホン酸塩は、いずれも本発明に使用するのに適している。

金属洗剤阻止剤(たとえば塩基性Ca及びMg塩)は好ましくは別々に作成され、次いで所量に依り調節量で混合される。一般に、この種の別々に作成した洗剤阻止剤をその製造に用いた希釈剤若しくは溶剤の存在下で混合するのが便利である。

本発明に有用な他の酸化防止剤は油溶性の銅化合物を包含する。銅は、油中に任意適当な油溶性の銅化合物として配合することができる。油溶性という用語は、化合物が通常の配合条件下で油若

- 172 -

しくは添加剤パッケージに対し油溶性であることを意味する。銅化合物は第一銅若しくは第二銅型とすることができる。銅はジヒドロカルビルチオール若しくはジチオール燐酸銅の形態とすることができる。ここで銅はこれら化合物及び上記反応にて亜鉛と置換することもできるが、1モルの酸化第一銅若しくは第二銅を1モル若しくは2モルのジチオール燐酸とそれぞれ反応させることができる。或いは、銅は合成若しくは天然カルボン酸の銅塩として添加することもできる。その例は、たとえば2-エチルヘキサン酸、ステアリン酸若しくはパルミチン酸のようなC8~C18脂肪酸を包含するが、たとえばオレイン酸のような不飽和酸又はたとえば分子量200~500のナフテン酸のような分枝鎖カルボン酸又は合成カルボン酸が、得られるカルボン酸銅の向上した取扱い性及び溶解性のため好適である。さらに、有用なものは一般式

$(RR'NCSS)_nCu$ [式中、nは1若しくは2であり、かつR及びR'は同一若しくは異なる1~18個、好ましくは2~12個の炭素原子を有する

- 173 -

- 174 -

ヒドロカルビル基であって、たとえばアルキル、アルケニル、アリール、アラキル、アルカリール及び脂環式基のような基も包含する]の油溶性ジチオカルバミン酸銅である。R及びR'基として特に好適なものは2〜8個の炭素原子を有するアルキル基である。したがって、たとえばこれらの基はエチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、sec-ブチル、アミル、n-ヘキシル、i-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、デシル、ドデシル、オクタデシル、2-エチルヘキシル、フェニル、ブチルフェニル、シクロヘキシル、メチルシクロペンチル、プロベニル、ブテニルなどとすることができる。油溶性を得るには、一般に炭素原子の総数(すなわちR及びR')を約5若しくはそれ以上とする。上記したようなアルカリールスルホン酸塩を包含するスルホン酸塩(すなわち適宜硫化されたアルキルフェノールの塩)、石炭酸塩及びアセチルアセトン酸塩も使用することができる。

- 175 -

適である。分散剤に関する前で上記したもののうち、特に好適なものはポリイソブテニルコハク酸(PIBSA)である。これら物質は望ましくは、たとえば鉱油のような溶剤中に溶解させ、かつ金属支持物質の水溶液(若しくはスラリー)の存在下に加熱することができる。加熱は70〜約200℃で行なうことができる。110〜140℃の温度で完全に充分である。生成される塩に応じて、反応を約140℃以上の温度に長時間、たとえば5時間以上にわたって維持しないことが必要であり、さもないと塩の分解が生じる。

銅酸化防止剤(たとえばCu-PIBSA、Cu-オレエート又はその混合物)は一般に、最終潤滑若しくは燃料組成物中に約50〜500重量ppmの金属量で使用される。

本発明に用いる銅酸化防止剤は安価であり、かつ低濃度でも有効であり、したがって製品のコストを実質的に増大させない。得られる結果は、しばしば従来使用され、高価であって、より高濃度にて使用される酸化防止剤で得られる結果よりも

有用な銅化合物の例はアルケニルコハク酸若しくは無水物の銅(Cu^I及び又はCu^{II})塩である。塩自身は塩基性、中性若しくは酸性とすることができる。これらは、(a)無灰分分散剤の部で上記した少なくとも1個の遊離カルボン酸(若しくは無水物)基を有する任意の物質を(b)反応性金属化合物と反応させて作成することができる。適する酸(若しくは無水物)反応性金属化合物は、たとえば第一銅若しくは第二銅の水酸化物、酸化物、酢酸塩、鹽酸塩及び炭酸塩、或いは塩基性炭酸銅を包含する。

本発明における金属塩の例はポリイソブテニル無水コハク酸のCu塩(以下、Cu-PIBSAと称する)、及びポリイソブテニルコハク酸のCu塩である。好ましくは、使用される選択金属はその2価型、たとえばCu⁺⁺である。好適量質は、アルケニル基が約700より大きい数平均分子重(M_n)を有するポリアルケニルコハク酸である。望ましくはアルケニル基は、約900〜1400及び2500までのM_nを有し、約950のM_nが特に好

- 176 -

ましく良好である。使用する量において、銅化合物は潤滑組成物の他の成分の性能を阻害しない。

銅酸化防止剤の任意の有効量を潤滑油組成物に混入しうが、この種の有効量は前記潤滑油組成物に約5〜500(より好ましくは10〜200、さらに好ましくは10〜100、特に好ましくは20〜130(たとえば90〜120)ppmの銅を潤滑油組成物の重量に対し付与する銅酸化防止剤の量であると考えられる。勿論、好適量は特にベースストック潤滑油の品質など他の因子に依存する。

腐蝕防止剤としても知られる腐蝕阻止剤は、潤滑油組成物と接触する非鉄金属部品の劣化を減少させる。腐蝕阻止剤の例はホスホスルフルリ化炭化水素及びホスホスルフルリ化炭化水素とアルカリ土類金属酸化物若しくは水酸化物との、好ましくはアルキル化フェノール若しくはアルキルフェノールチオエステルの存在下かつ好ましくは二酸化炭素の存在下での反応により得られる生成物である。ホスホスルフルリ化炭化水素は、たとえばテルペン、C₂〜C₆オレフィン重合体の重質石

- 177 -

- 178 -

油フラクション（たとえばポリイソブチレン）のような適する炭化水素を 5~30重量%の量の硫化物と 0.5~15時間にわたり65~ 320℃の範囲の温度で反応させて製造される。ホスホスルフル化炭化水素の中和は、米国特許第 1,969,324号公報に教示されたように行なうことができる。

他の酸化阻止剤も成分Bに加えて用いることにより、所望に応じさらに被膜が使用中に劣化する傾向を減少させ、これによりたとえばスラッジ及びワニス状沈着物金属表面上に酸化生成物として形成するのを減少させ、さらに粘度増大をも低下させる。この種の他の酸化阻止剤は、好ましくはC₅~C₁₂アルキル側鎖を有するアルキルフェノールチオエステルのアルカリ土類金属塩（たとえばカルシウムノニルフェノールスルフィド、バリウムモノオクチルフェニルスルフィドなど）を含む。

摩擦改質剤は、適切な摩擦特性を潤滑油組成物（たとえば自動車トランスミッション液）に付与するよう作用する。

- 179 -

る。上記引例の開示を参考のためここに引用する。最も好適な摩擦改質剤はグリセリンモノー及びジ-オレイン酸エステル、並びにヒドロカルビル置換コハク酸若しくは無水物のコハク酸エステル又はその金属塩、及びたとえば米国特許第 4,344,853号公報に記載されたようなチオビスアルカノールである。

流動点降下剤は、流体が流動し或いは注入する温度を低下させる。この種の降下剤は周知されている。流体の低温流動性を一般に最適化するこれら添加剤の典型例はC₈~C₁₈ジアルキルフマレート/酢酸ビニル共重合体、ポリメタクリレート及びワックスナフタレンである。

発泡抑制剤は、ポリシロキサン型の消泡剤、たとえばシリコーン油及びポリジメチルシロキサンによって与えることができる。

本発明に錆止剤として有用な有機の油溶性化合物は、たとえばポリオキシアルキレングリコール及びそのエステルのような非イオン型表面活性剤、並びにたとえばアルキルスルホン酸の塩のような

適する摩擦改質剤の代表例は脂肪酸エステル及びアミドを開示した米国特許第 3,933,659号；ポリイソブテル無水コハク酸-アミノアルカノールのモリブデン錯体を記載した米国特許第

4,176,074号；二置化脂肪酸のグリセリンエステルを開示した米国特許第 4,105,571号；アルカンホスホン酸塩を開示した米国特許第 3,779,928号；ホスホネートとオレアミドとの反応生成物を開示した米国特許第 3,778,375号；S-カルボキシーアルキレンヒドロカルビルスクシンイミド、S-カルボキシーアルキレンヒドロカルビルスクシナミン酸及びその混合物を開示した米国特許第

3,852,205号；N-(ヒドロキシアリル)-アルケニルスルスクシナミン酸若しくはスクシンイミドを開示した米国特許第 3,879,306号；ジ-（低級アルキル）ホスファイトとエポキシドとの反応生成物を開示した米国特許第 3,932,290号；及びホスホスルフル化N-(ヒドロキシアリル)-アルケニルスルスクシンイミドの酸化アルキレンアダクトを開示した米国特許第 4,028,258号に見られ

- 180 -

陰イオン型表面活性剤を含む。この種の錆防止性化合物は公知であり、かつ慣用手段で製造することができる。本発明の油性組成物に錆防止添加剤として有用な非イオン型表面活性剤は一般に、たとえばエーテル結合のような多数の弱安定性基に基づくその表面活性特性を有する。エーテル結合を有する非イオン型錆防止剤は、活性水素を有する有機基質を過剰の低級酸化アルキレン（たとえば酸化エチレン及びプロピレン）により所望数のアルコキシ基が分子中に導入されるまでアルコキシ化して製造することができる。

好適な錆止剤はポリオキシアルキレンポリオール及びその誘導体である。この種の物質は種々の供給源から市販入手することができる：ワイアンドット・ケミカル・コーポレーション社からのアルロニック・ポリオール；ダウ・ケミカル・カンパニー社から入手するポリグリコール-112-2、すなわち酸化エチレンと酸化プロピレンとから得られる液体トリオール；並びにユニオン・カーバイド・コーポレーション社から入手するテルギ

- 181 -

- 182 -

トール、すなわちドデシルフェニルもしくはモノフェニルポリエチレングリコールエーテル及びウコン、すなわちポリアルキレングリコール及び誘導体。これらは本発明の改良組成物に錆止剤として適する市販製品の少数例である。

ポリオール自身の他に、これらポリオールを各種のカルボン酸と反応させて得られるそのエステルも適している。これらエステルを製造するのに有用な酸はラウリン酸、ステアリン酸、コハク酸及びアルキル-若しくはアルケニル-置換コハク酸であり、ここでアルキル-若しくはアルケニル基は約20個までの炭素原子を有する。

好適ポリオールはブロック重合体として作成される。すなわち、ヒドロキシ-置換化合物 $R-(OH)_n$ [ここで n は1~6であり、かつ R は一価若しくは多価アルコール、フェノール、ナフトールなどの残基である] を酸化プロピレンと反応させて、疎水性ベースを形成させる。次いで、このベースを酸化エチレンと反応させて親水性部分を形成させる結果、分子は疎水性部分と親水性

部分との両者を有する。これら部分の相対的寸法は、反応体の比、反応時間などを調節することにより調整でき、これは当業者に明らかである。すなわち、分子がベース油及び他の添加剤の存在の相違とは無関係に任意の潤滑剤組成物に使用するのに適した錆止剤の比で存在する疎水性部分及び親水性部分を特徴とするポリオールを製造することは当業者の知識内である。

所定の潤滑組成物に一層大きい油溶性が必要とされれば、疎水性部分を増大させかつ又は親水性部分を減少させることができる。より大きい水中油型エマルジョンの破壊能力が要求されれば、親水性部分及び(又は)疎水性部分を調節してこれを達成することができる。

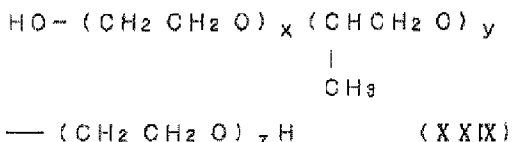
$R-(OH)_n$ の化合物の例はたとえばアルキレングリコール、アルキレントリオール、アルキレンテトラオールなどのアルキレンポリオール、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、マニトールなどを包含する。たとえばア

- 183 -

ルキル化された一価及び多価フェノール及びナフトールのような芳香族ヒドロキシ化合物も使用することができる。たとえばヘプチルフェノール、ドデシルフェノールなどがある。

他の適する解乳化剤は、米国特許第 3,098,827 号及び第 2,874,619号公報に開示されたエステルを包含する。

プルロニック・ポリオールの名称でワイアンドット・ケミカル・カンパニー社から入手しうる液体ポリオール及びその他同様なポリオールが錆止剤として特に適している。これらプルロニック・ポリオールは式：



[式中、 x 、 y 及び z は1より大きい整数であって、 $-CH_2CH_2O-$ 基が約10~約40重量%のグリコールの全分子量を占め、このグリコールの平均分子量が約1000~約5000となるよう

- 184 -

にする]

に相当する。これら生成物は、先ず最初に酸化プロピレンをプロピレングリコールと縮合させて式：



の疎水性ベースを生成させることにより製造される。次いで、この縮合生成物を酸化エチレンで処理して、分子の両末端に親水性部分を付加する。最も良好な結果を得るには、酸化エチレン単位が分子の約10~約40重量%を占めるべきである。ポリオールの分子量が約2500~4500であり、かつ酸化エチレン単位が分子の約10~約15%を占めるような生成物が特に適している。約4000の分子量と (CH_2CH_2O) 単位に属する約10%を占めるポリオールが特に良好である。さらに、有用なものアルコキシル化脂肪族アミン、アミド、アルコールなどであって、 $C_8 \sim C_{18}$ アルキル-置換フェノールにより処理されたアルコキシル化脂肪族誘導体を包含し(たとえばモノ-及びジ-ヘプ

- 185 -

- 186 -

チル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル及びトリデシルフェノール)、これらは米国特許第 3,849,501号公報に記載されており、これを参考のためここに引用する。

本発明のこれら組成物はさらに、たとえば上記したような他の添加剤及び他の金属含有添加剤、たとえばバリウム及びナトリウムを含有するものを含むこともできる。

本発明の潤滑組成物はさらに銅、鉛支持腐蝕阻止剤を含むこともできる。典型的には、この種の化合物は 5~50個の炭素原子を有するチアジアゾールポリスルフィド、その誘導体、及びその重合体である。好適物質は 1, 3, 4-チアジアゾールの誘導体であって、たとえば米国特許第 2,719,125号;第 2,719,126号及び第3,087,9321号各公報に記載されている。特に好適なものは化合物 2, 5-ビス(メーオクタジチオ)-1, 3, 4-チアジアゾールであってアモコ 150として市販されており、或いは2, 5-ビス(ノニルジチオ)-1, 3, 4-チアジアゾールであ

ってアモコ 158として入手しうる。他の同様に適する物質も米国特許第 3,821,236号;第 3,904,537号;第 4,097,387号;第 4,107,059号;第 4,136,043号;第 4,188,299号及び第 4,193,882号各公報に記載されている。チオシアゾールメルカプタンの誘導体、たとえばエステル、ハロゲン化カルボン酸との縮合生成物、アルデヒド及びアミン、アルコール若しくはメルカプタン、アミン塩、ジチオカルバメートとの反応生成物、無灰分分散剤との反応生成物(たとえば米国特許第 4140643号及び米国特許第 4136043号)、並びにハロゲン化硫黄及びオレフィンとの反応生成物である。

他の適する添加剤はチアジアゾールのチオ及びポリチオスルフェナミドであって、たとえば米国特許第 1,560,830号公報に記載されている。これら化合物を潤滑組成物中に含ませる場合、これらは組成物の重量に対し 0.01~10重量%、好ましくは 0.1~5.0重量%の量で存在させるのが好適である。

- 187 -

これら多くの添加剤の幾種かは複效的作用、たとえば分散-酸化防止の性質を付与することができる。この手段は周知されており、ここにはさらに説明する必要がない。

これら慣用の添加剤を含有する場合、組成物は一般にその通常の付随機能を与えるのに有効な量でベース油中に配合される。充分配合された油におけるこれら添加剤の代表的有効量(各活性成分として)を示せば次の通りである:

組成物	重量% A. I.	重量% A. I.
	(好適)	(広範囲)
成分 A	4~7	2~10
成分 B	0.5~4	0.2~6
成分 C	1.0~2	0.8~3
粘度改質剤	0~4	0~12
洗剤	0.01~0.4	0.01~0.6
腐蝕防止剤	0.01~0.5	0~1.5
他の酸化防止剤	0~1.5	0~5
流動点降下剤	0.01~0.5	0.01~1.0
消泡剤	0.001~0.01	0.001~0.1
他の摩耗防止剤	0.001~1.5	0~5
摩擦改質剤	0.01~1.5	0~5
潤滑ベース油	残部	残部

好ましくは、成分(B)が硫代アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物(たとえば硫代アルキル置換フェノール)からなる場合、硫代アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物は充分配合された油中に約 2~6重量%、好ましくは約 2.2~4重量%の

- 189 -

- 190 -

量で用いられる。それより少量の硫黄アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物も使用することができる(たとえば約 0.5~3重量%の量で使用される)。この種の化合物と他の油溶性酸化防止剤(たとえば上記)との混合物を成分(B)としてここに使用する場合(たとえば油溶性硫化有機化合物、油溶性アミン酸化防止剤、油溶性有機硼酸塩、油溶性有機亜磷酸塩、油溶性有機磷酸塩、油溶性有機ジチオ磷酸塩及びその混合物との混合物)がある。

他の添加剤を使用する場合、必ずしも必要ではないが、本発明の新規な洗剤阻止剤/摩耗防止剤混合物の濃厚溶液若しくは分散液と1種若しくはそれ以上の前記他の添加剤とからなる添加剤濃厚物を作成するのが望ましく(前記濃厚物は添加剤混合物を構成する場合、ここでは添加剤パッケージと称する)、これにより数種の添加剤を同時にベース油に添加して潤滑油組成物を形成することができる。潤滑油中への添加剤濃厚物の溶解は、溶剤によりかつ緩和な加熱を伴う混合により容易

化することもあるが、これは必須でない。濃厚物、すなわち添加剤パッケージは典型的には、添加剤パッケージを所定量のベース潤滑剤と組合せる場合には、最終組成物に所望濃度を付与するのに適切な量にて添加剤を含有するよう処方される。すなわち、本発明の無灰分散剤/酸化防止剤/摩耗防止剤混合物を少量のベース油に或いは他の相容性溶剤に他の所望の添加剤と共に添加して適切な比率で典型的には約 2.5~約 90重量%、好ましくは15~約 75重量%、特に好ましくは約 25~約 80重量%の添加剤の合計量で活性成分を含有する添加剤パッケージを形成することができ、残部はベース油である。

最終組成物は典型的には約 10重量%の添加剤パッケージを使用することができ、残部はベース油である。

ここに示した重量%は全て(特記しない限り)添加剤の活性成分(A. I.)及び(又は)添加剤パッケージの全重量、すなわち各添加剤の A. I. 重量と全油若しくは希釈剤の重量との合

- 191 -

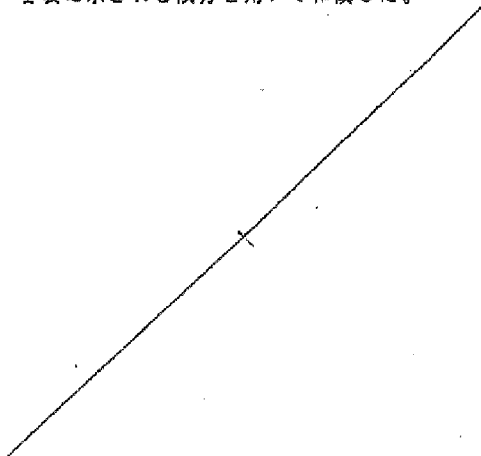
計である組成の全重量に基づいている。

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに説明し、これら実施例において部数は特記しない限り全て重量部である。

例

一連の充分配合された SAE 15W40 潤滑油を第 I 表に示される成分を用いて作成した。



- 193 -

- 192 -

第 I 表

試験組成物 (容量%)

	比較 A	比較 B	例 1	例 2
PIBSA-PAM分散剤 (1)	7.57	5.54	7.57	7.57
硫化アルキルフェノール酸化防止剤 (2)	2.83	1.8	2.83	2.83
ジアルキルジチオホスホン酸亜鉛摩耗防止剤 (3)	1.75	1.45	1.35	1.35
過塩素性スルホン酸マグネシウム洗剤阻止剤 (4)	1.19	1.45	0.51	0.51
粘度指数向上剤 (5)	8.82	—	8.20	8.40
ベース油 (6)	残部	残部	残部	残部
TBN (7)	8.4	8.0	5.0	5.0
SASH (8)	0.85	0.84	0.44	0.5

- 194 -

注:

(1) 5.93 容量%のポリイソブチニルスルシンイミド (1.58 重量%N、950Mn PIB、1.0SA:PIBモル比、0.35 重量%B、51.5 重量%ai) と 1.64 容量%のポリイソブチニルスクシンイミド (1.46 重量%N、1300Mn PIB、1.2SA:PIBモル比、0.32 重量%B、50.8重量%ai) との混合物。ここで用いる SA:PIBモル比は、上記スクシンイミドを形成すべく使用したポリイソブチニル無水コハク酸を生成するポリイソブチレンの1モル当りに反応した無水コハク酸のモル数を意味する。

(2) 硫化ノニルフェノール (70重量%ai、7重量%S)。

(3) 比較例A: 1.45 容量%のジヒドロカルビルジチオホスホン酸亜鉛 (ZDDP) 摩耗防止添加剤 (ここでアルキル基は 8個の炭素原子を有し、かつR₂S₅をイソオクチルアルコールと反応させて約 7重量%の炭レベルを与えることにより作成した); 0.30 容量%の (ZDDP) 摩耗防止

添加剤 (ここでアルキル基は約 4~5個の炭素原子を有するこれら基の混合物とし、かつP₂S₅を約65%のイソブチニルアルコールと35%のアミルアルコールとの混合物と反応させて約 8重量%の炭レベルを与えることにより作成した)。比較例B及び例1: 1.45 容量% (ここでアルキル基は 8個の炭素原子を有し、かつR₂S₅をイソオクチルアルコールと反応させて約 7重量%のZDDP摩耗防止添加剤の炭レベルを与えることにより作成した)。

(4) 過塩素性Mgスルホン酸塩 (アルキルベンゼンスルホン酸に基づく)、400TBN、51.7重量%ai; 9.2重量%Mg。

(5) 比較例A及び例1=エチレン-プロピレン共重合体粘度指数向上剤濃厚物 (43重量%エチレン; 2.8増粘効率; 10.0重量%ai); 例2=分散剤粘度指数向上剤濃厚物 (窒素含有エチレン-プロピレン共重合体 0.3重量%N; 1.3増粘効率; 23重量%ai)。

(6) 主として溶剤 150中性ベース油。

- 196 -

- 197 -

特開平 3-62893(51)

- (7) 全塩基数: ASTM D2896。
 (8) 全硫酸化灰分レベル (ASTM D 874)。

これら組成物をカミンスNTC-400フィールド試験(荷重=冷凍トレーラ: 80,000ポンド、総車両重量、約80%負荷係数; 米国大陸使用(アラスカを除く)にかけ、ダラスから太平洋北西部まで牽引し、その際< 0.3重量%硫黄のディーゼル燃料を使用した。

さらに、上記試験には次の市販のSAE 15W40潤滑油も含ませた。これら組成物は無灰分分散剤と過塩基性アルカリ土類金属洗剤阻止剤とジヒドロカルビルジチオ炭酸亜鉛摩耗防止剤とを含有した。

比較試験油	重量% S A S H	重量% (D2896)
油 C	1.0	10
油 D	1.1	12
油 E	0.72	6.9
油 F	1.0	10
油 G	1.0	8
油 H	1.0	8
油 I	1.0	8
油 J	0.9	7
油 K	1.95	14

これにより得られたデータを第Ⅲ表に示す。

第 Ⅲ 表

通称	比 較 例											例 1
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	
走行距離単位	195K	207K	175K	195K	211K	189K*	187K	173K	208K	183K	177K	190K
平均スラッシュ	9.84	9.78	9.76	9.83	9.75	9.81	9.76	9.75	9.74	9.73	9.78	9.78
TGF、%	67	40	40	70	56	—	63	64	84	59	83	63
第二GF、%	39	39	34	40	85	—	73	40	47	76	30	50
第三GF、%	8	5	0	1	15	—	6	5	6	10	3	5.9
4Gデメリット	0.59	1.29	0.32	0.67	1.86	—	0.63	0.71	0.21	2.21	0.7	0.92
												0.66
												1.8
クラウンランド	8	9	24	10	7	15	7	22	43	15	62	20.2
緩衝要素、%	17	35	59	35	29	45	39	33	49	32	35	37.1
研磨要素、%	1	0	0	0	1	0	3	8	0	0	5	1.6
クリーン、%	21.59	26.42	28.2	22.73	36.37	—	31.47	28.11	27.55	35.14	20.4	27.86
全ランダムデメリット	5.13	5.44	1.88	3.51	10.00	—	3.19	4.19	3.69	4.88	2.0	4.39
アンダークランデメリット	137	115	119	138	199	—	190	140	167	185	137	151.7
TTL、非群量デメリット	987	1073	872	889	2144	—	1574	1022	1069	1840	703	1217
全群量デメリット	524	473	609	1024	450	513	612	694	312	332	613	536
油経済性MI/QT												203

- 200 -

- 201 -

第 1 表 (続き)

油種類	比 較 例													市販油、平均 シグマ (G)
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	
シリンドラライナ														
最大燃耗、インチ	0.0015	0.0018	0.0028	0.0018	0.0023	0.0025	0.0008	0.0022	0.0017	0.0015	0.0015	0.0015	0.00185	0.0005 0.0017
平均最大燃耗、インチ	0.0012	0.0012	0.0022	0.0012	0.0021	0.0023	0.0007	0.0015	0.0013	0.0013	0.0013	0.0015	0.0015	0.0005 0.0017
燃耗速度、 インチ/100KMI	0.0006	0.0006	0.0013	0.0006	0.0010	0.0012	0.0004	0.0009	0.0007	0.0007	0.0007	0.0008	0.0008	0.0003 0.0010
孔保持、%	83	93	95	95	92	92	88	94	92	93	80	90.6	4.9	80
孔開度、%	7	7	2	2	8	7	9	7	9	7	9	6.7	2.5	9
リングギャップ、インチ														
Ra 1	0.025	0.026	0.024	0.023	0.027	0.027	0.030	0.027	0.025	0.025	0.022	0.026	0.022	0.022
Ra 2	0.031	0.030	0.028	0.030	0.028	0.031	0.031	0.028	0.030	0.030	0.024	0.029	0.025	0.025
Ra 3	0.024	0.027	0.023	0.029	0.025	0.025	0.028	0.028	0.027	0.025	0.024	0.026	0.022	0.028
Ra 4	0.024	0.020	0.019	0.020	0.019	0.025	0.025	0.020	0.019	0.021	0.014	0.021	0.003	0.014
コン・ロッド・ペアリング、%Ca														
ロッド	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ギャップ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

※ピストン及び各物評価得られず一価保持員清浄かつピストン再使用。

第Ⅲ表におけるデータから見られるように、例 1 の油は残余の性能特性を全く犠牲にすることなく優秀なクラウンランド清浄を与える。

例 3

例 1 の低灰分潤滑油を一連の他のエンジン試験にかけ、これにより得られたデータを第Ⅳ表に要約する。見られるように、例 1 の油は産業重質ディーゼル潤滑油に関する米国石油協会 CE 仕様の全要件に合格する。

- 204 -

エンジン試験*	第Ⅳ表 例 3 試験結果	API [CE] 限界	合格/失敗
<u>L-3B</u>			
全ベアリング磨損損失, mg	33.8	50max	合格
<u>カタピラ-1G/2</u> (480時間)			
TGF	54	80max	合格
WTD	204	300max	
<u>マックT-6</u>			
油消費、ポンド/HP-hr	0.00049	0.0014max	合格
全デメリット	649	650max	
最大ブラウドネス、インチ	0.009	0.020max	
リング磨損損失, mg	307	350max	
粘度上昇, cSt	4.2	14max	
マックメット測定	112	90min	
<u>マックT-7</u>			
100~150時間粘度 向上比, cSt/hr	0.0092	0.040max	合格
<u>クミンSNTS-400</u>			
油消費	第1図参照	合格
クラウンランド炭素, %	9.2	25max	
第三ランドデメリット	12.1	40max	
ローラー・フォロー・ピン摩耗、インチ	0.0000	0.002max	

*自動車工学協会仕様 J 183 に記載された性能試験法。

- 205 -

- 910 -

- 206 -

本発明の低炭分油は、好ましくは 1重量%未満、より好ましくは 0.5重量%未満、さらに好ましくは 0.3重量%未満（たとえば約 0.1〜約 0.3重量%）、特に好ましくは 0.1重量%未満（たとえば 100〜500ppm硫黄）の硫黄含有量を有する通常液体の燃料を用いる重質ディーゼルエンジンに用いられる。この種の通常液体の燃料は、たとえばディーゼル燃料又はASTM仕様D 396により規定されたような燃料油などの炭化水素質石油留分を包含する。圧縮点火エンジンも同様に通常液体の燃料組成物を使用することができ、これら組成物はたとえばアルコール、エーテル、有機ニトロ化合物など（たとえばメタノール、エタノール、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ニトロメタン）のような非炭化水素物質を含み、これらも本発明の範囲内であり、さらにたとえばトウモロコシ、アルファルファ、シェール油及び石炭のような植物源若しくは鉱物源から得られる液体燃料も存在する。1種若しくはそれ以上の炭化水素質燃料と1種若しくはそれ以上の非炭化水素質材

料との混合物である通常液体の燃料も考えられる。この種の混合物の例はディーゼル燃料とエーテルとの組合せである。特に好適なものは№2ディーゼル燃料である。これら油は天然ガス燃料のエンジンにも使用することができ、これらエンジンには一般に圧縮されかつ酸化された天然ガスを含有する貯蔵槽から燃料が供給される。メタノール及び天然ガスエンジンが、本発明の油と組合せて、たとえばディーゼルトラック、バスなどの車両のエンジン排気からの低い粒子放出を最小化させるのに特に有用である。

本発明の潤滑油は、少なくとも1個のシリンダ（一般にエンジン1個当たり 1〜8個若しくはそれ以上のシリンダ）を有するディーゼルエンジンのクランクケースに特に有用であり、エンジン内には垂直方向で周期往復するようピストンを収納し、このピストンに密着トップランドを設ける。すなわち、ピストンのトップランドとシリンダ壁部ライナとの間の距離を減少させて、シリンダの着火室（ここでは燃料を燃焼させて動力を発生させる）

- 207 -

にて発生する粒子の量を最小化させるシリンダにつき特に有用である。この種の密着トップランドは、燃料経済の向上及びシリンダにおける効果的圧縮比の増大をも与えることができる。トップランドは、一般に頂部ピストンリング溝部の上方面におけるほぼ円筒状ピストンの領域を備え、したがってトップランドは一般に円形断面（ピストンの長手軸線に沿って切断）を特徴とする。トップランドの外周はほぼ垂直な表面を備え、これをシリンダライナの垂直壁部に対しほぼ平行に設計する（この種のトップランドをここでは「円筒状トップランド」と称する）。或いは、好適にはトップランドをピストンの中心方向へトップランドがトップピストンリング溝部及びピストンの最上表面、すなわち「クラウン」に隣接する点からピストンの中心方向へ内方向に傾斜することもある。トップランドとシリンダ壁部ライナとの間の距離（ここでは「トップランドクリアランス」と称する）は、好ましくは円筒状トップランドにつき約 0.010〜0.030インチの範囲である。傾斜トップラ

- 208 -

ンドについては、下側トップランドクリアランス（すなわちトップランドがトップランドピストンリング溝部に隣接する点におけるトップランドクリアランス）は、好ましくは約 0.005〜0.030インチ、より好ましくは約 0.010〜0.020インチであり、さらに上側トップランドクリアランス、すなわちピストンクラウンにおけるトップランドクリアランスは、好ましくは約 0.010〜0.045インチ、より好ましくは約 0.015〜0.030インチである。トップランドクリアランスは上記寸法以下（たとえば 0.005インチ未満）としうるが、この種の小さい間隔が望ましくないピストンのトップランド部分とシリンダ壁部との接触をエンジン操作中に与えないものとする（この接触はライナに対して生ずる損傷のため望ましくない）。一般に、トップランドの高さ（すなわちシリンダ壁部ライナに沿ってトップランドの底部からトップランドの頂部まで測定した垂直距離）は約 0.1〜約 1.2インチであり、これは一般に4サイクルディーゼルエンジンにつき約 0.8〜1.2インチであり、2

- 209 -

- 210 -

サイクルディーゼルエンジンについては約 0.1~0.5インチである。この種の密着トップランドを有するディーゼルエンジン及びピストンの設計は当業者の知識内であり、ここに詳細に説明する必要はない。

本明細書中に用いる「油溶性」という用語は、同定された添加剤若しくは物質が適する溶剤により油中に可溶性、溶解性又は安定分散性となることを意味する。簡明にするため、「油溶性」という用語は、必ずしも添加剤若しくは物質が全ゆる比率で油中に可溶性である（又は溶解性、混和性若しくは懸濁しうる）ことを意味しない。しかしながら、たとえば添加剤は油中に、この油を用いる環境にて初期の効果を発揮するのに十分な程度まで可溶性（又は安定分散性）であることを意味する。さらに他の添加剤の追加混入も、所望に応じ、その特定混合体アダクトの高レベルの混入を可能にする。

以上、本発明の原理、好適実施例及び操作方式につき詳細に説明したが、本発明はこれらのみに

限定されず、本発明の思想及び範囲内において多くの改変をなしうるものが当業者には了解されよう。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例3に要約したNTC-400油消費試験における油消費と試験時間との間のプロット図である。

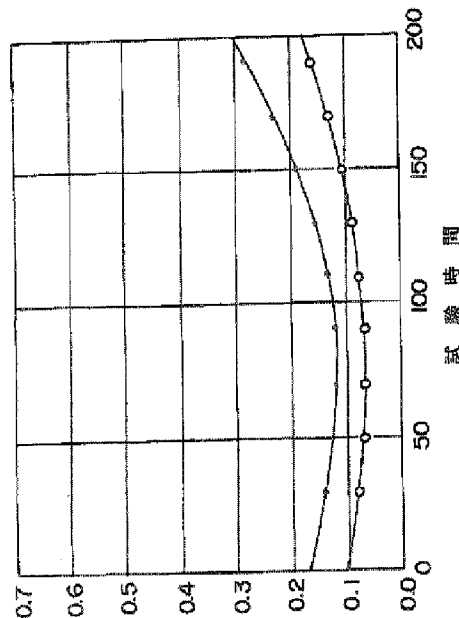
代理人の氏名 倉内 基弘
同 風間 弘志



図面の浄書（内容に変更なし）

FIG.1

NTC-400 油消費
中間点における



○ = 例3の油組成物
* = 比較油 CTO1~3

【公報種別】特許法
【部門区分】第3部
【発行日】平成10

【公開番号】特開平
【公開日】平成3年
【年通号数】公開特
【出願番号】特願平
【国際特許分類第6

C10M 167/00
// C10M 159/16
(C10M 167/00

129:93

129:95

133:56

133:58

133:54

149:22

159:16

137:10

129:10

133:04

135:20

137:02

137:04)

(C10M 159/16

145:04

149:22)

C10N 10:04

30:04

30:10

40:25

【F1】

C10M 167/00

C10M 159/16

第1頁の続き

④Int. Cl.

識別記号

片内整理番号

// C 10 M 159/16

(C 10 M 167/00

129:93

129:95

133:56

133:58

133:54

149:22

159:16

137:10

129:10

133:04

135:20

137:02

(C 10 M 159/16

145:04

149:22)

C 10 N 10:04

30:04

30:10

40:25

A 8217-4H

手続を修正する (方式)

補正の対象

図面 (第1図)

1 通

平成2年8月21日

特許庁長官 植 松 敏 殿

事件の表示 平成2年特許願第87599号

補正の内容 別紙の通り

図面の浄書 (内容に変更なし)

発明の名称 内燃機関用の改良された低灰分潤滑組成物

補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 エクソン・ケミカル・パテンツ・

インコーポレイテッド

代 理 人

〒103

住 所 東京都中央区日本橋3丁目13番11号

油脂工業会館3階 (電話273-6436番)

氏 名 (6781) 弁理士 倉 内 基 弘

同

住 所 同 上

氏 名 (6577) 弁理士 風 間 弘 志

補正命令通知の日付 平成2年7月31日



有 式 登 録

特許庁長官 荒井 時光 謹

事件の表示 平成2年特許願第87599号

校正をする際

事件との関係 特許出願人
名 称 エクソン・ケミカル・パテント・
インコーポレイテッド

代理人

平 109
 住 所 東京都中央区日本橋2丁目13番11号
 所 属 海陸工業会館3階(電話 3273-5438番)
 日 本 (8711) 伊國土倉内務弘

同 庄 所 對 上
氏 名 (3577) 井 國 士 展 開 弘 志

補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

補正の内容 異紙の通り

この温度にて酸化剤と反応させた同じ方糖濃度にて配合した少なくとも1個のG。

(4) 酸化されたアルキル炭酸ヒドロキシ基置換化合物が少なくとも2基置換の形で使用される請求項3記載の組成物。

(5) フヒドロカルビルジテオ増産物が金属炭からなり、この金属は第1
族金属、第II族金属、Al、Sn、Pb、Mo、Mn、Co及びNiよりなる群
に属するものと見なされ、種の金属からなる粉末状の組成物。

(6) 無灰分モノマーの、 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $5.00 \sim 3.00$ の終生成分子量を有する(7) α -メチルオレフィンのオレフィン置換化合物をC、 $\sim\text{C}_{10}$ ノボ不飽和酸物質と反応させて生成され、この生物過程を生産させるべく使用される基質混合物に存在する前駆オレフィン置換体の1分子当たり少なくとも平均9.5個のジカルボン酸生体単位が有するとドカロカルビル標検法から $\sim\text{C}_{11}$ ノボ不飽和ジカルボン酸生体物質とし、アミン、アルコール、アミノアルコール類との基質結合能力がある認められる速性生体触媒とその生産物からなる精製済み記載の原料物

(7) (A), (I) 長鎖酸化水素酸は、 α -カルボキシ基がその結水物質としてエステル形成性、 β -アミド、 γ -オキシプロピオン及び ϵ -スルホン基との結合を、(II) ポリ- α -アミンを含有成分とする長鎖酸化水素酸が、(III) 硫酸基の長鎖酸化水素酸は、 ω -メル基 $1 \sim 2$ 、 δ -メル基のアルムアルデヒド及び、 γ - δ -メル基のポリアリレンポリアミンと結合させて生成されたニッソと縮合生成物、及び(A)-(I) 長鎖酸化水素酸類は、 α -メル及び β -メル基と γ の結水物質としてエステル形成性及び β -ロカールビルの環化による β -アミドノールと開始させて長鎖酸化水素酸は、 α -アミドノールもしくは β -アミドノールに結合して長鎖酸化水素酸類を除いた α -メル、 β -メル及び γ 、 δ -メル基のポリアミンと結合させて生成されたニッソと縮合生成物よりなる群から選ばれる。(IV)、(V) 及び(VI) に述べた長鎖酸化水素酸が、 α -メル、 β -メル及び γ 、 δ -メル、 ϵ -メル、 ζ -メル、 η -メルの炭化水素基で、 α -メル、 β -メル、 γ -メル、 δ -メル、 ϵ -メル、 ζ -メル、 η -メル、 θ -メル、 i -メル、 k -メル、 m -メル、 n -メル、 p -メル、 r -メル、 s -メル、 t -メル、 v -メル、 w -メル、 x -メル、 y -メル、 z -メル、 aa -メル、 bb -メル、 cc -メル、 dd -メル、 ee -メル、 ff -メル、 gg -メル、 hh -メル、 ii -メル、 jj -メル、 kk -メル、 ll -メル、 mm -メル、 nn -メル、 oo -メル、 pp -メル、 qq -メル、 rr -メル、 ss -メル、 tt -メル、 uu -メル、 vv -メル、 ww -メル、 xx -メル、 yy -メル、 zz -メル、 aaa -メル、 bbb -メル、 ccc -メル、 ddd -メル、 eee -メル、 fff -メル、 ggg -メル、 hhh -メル、 iii -メル、 jjj -メル、 kkk -メル、 lll -メル、 mmm -メル、 nnn -メル、 ooo -メル、 ppp -メル、 qqq -メル、 rrr -メル、 sss -メル、 ttt -メル、 uuu -メル、 vvv -メル、 www -メル、 xxx -メル、 yyy -メル、 zzz -メル、 aaa -メル、 bbb -メル、 ccc -メル、 ddd -メル、 eee -メル、 fff -メル、 ggg -メル、 hhh -メル、 iii -メル、 jjj -メル、 kkk -メル、 lll -メル、 mmm -メル、 nnn -メル、 ooo -メル、 ppp -メル、 qqq -メル、 rrr -メル、 sss -メル、 ttt -メル、 uuu -メル、 vvv -メル、 www -メル、 xxx -メル、 yyy -メル、 zzz -メル、 aaa -メル、 bbb -メル、 ccc -メル、 ddd -メル、 eee -メル、 fff -メル、 ggg -メル、 hhh -メル、 iii -メル、 jjj -メル、 kkk -メル、 lll -メル、 mmm -メル、 nnn -メル、 ooo -メル、 ppp -メル、 qqq -メル、 rrr -メル、 sss -メル、 ttt -メル、 uuu -メル、 vvv -メル、 www -メル、 xxx -メル、 yyy -メル、 zzz -メル、 aaa -メル、 bbb -メル、 ccc -メル、 ddd -メル、 eee -メル、 fff -メル、 ggg -メル、 hhh -メル、 iii -メル、 jjj -メル、 kkk -メル、 lll -メル、 mmm -メル、 nnn -メル、 ooo -メル、 ppp -メル、 qqq -メル、 rrr -メル、 sss -メル、 ttt -メル、 uuu -メル、 vvv -メル、 www -メル、 xxx -メル、 yyy -メル、 zzz -メル、 aaa -メル、 bbb -メル、 ccc -メル、 ddd -メル、 eee -メル、 fff -メル、 ggg -メル、 hhh -メル、 iii -メル、 jjj -メル、 kkk -メル、 lll -メル、 mmm -メル、 nnn -メル、 ooo -メル、 ppp -メル、 qqq -メル、 rrr -メル、 sss -メル、 ttt -メル、 uuu -メル、 vvv -メル、 www -メル、 xxx -メル、 yyy -メル、 zzz -メル、 aaa -メル、 bbb -メル、 ccc -メル、 ddd -メル、 eee -メル、 fff -メル、 ggg -メル、 hhh -メル、 iii -メル、 jjj -メル、 kkk -メル、 lll -メル、 mmm -メル、 nnn -メル、 ooo -メル、 ppp -メル、 qqq -メル、 rrr -メル、 sss -メル、 ttt -メル、 uuu -メル、 vvv -メル、 www -メル、 xxx -メル、 yyy -メル、 zzz -メル、 aaa -メル、 bbb -メル、 ccc -メル、 ddd -メル、 eee -メル、 fff -メル、 ggg -メル、 hhh -メル、 iii -メル、 jjj -メル、 kkk -メル、 lll -メル、 mmm -メル、 nnn -メル、 ooo -メル、 ppp -メル、 qqq -メル、 rrr -メル、 sss -メル、 ttt -メル、 uuu -メル、 vvv -メル、 www -メル、 xxx -メル、 yyy -メル、 zzz -メル、 aaa -メル、 bbb -メル、 ccc -メル、 ddd -メル、 eee -メル、 fff -メル、 ggg -メル、 hhh -メル、 iii -メル、 jjj -メル、 kkk -メル、 lll -メル、 mmm -メル、 nnn -メル、 ooo -メル、 ppp -メル、 qqq -メル、 rrr -メル、 sss -メル、 ttt -メル、 uuu -メル、 vvv -メル、 www -メル、 xxx -メル、 yyy -メル、 zzz -メル、 aaa -メル、 bbb -メル、 ccc -メル、 ddd -メル、 eee -メル、 fff -メル、 ggg -メル、 hhh -メル、 iii -メル、 jjj -メル、 kkk -メル、 lll -メル、 mmm -メル、 nnn -メル、 ooo -メル、 ppp -メル、 qqq -メル、 rrr -メル、 sss -メル、 ttt -メル、 uuu -メル、 vvv -メル、 www -メル、 xxx -メル、 yyy -メル、 zzz -メル、 aaa -メル、 bbb -メル、 ccc -メル、 ddd -メル、 eee -メル、 fff -メル、 ggg -メル、 hhh -メル、 iii -メル、 jjj -メル、 kkk -メル、 lll -メル、 mmm -メル、 nnn -メル、 ooo -メル、 ppp -メル、 qqq -メル、 rrr -メル、 sss -メル、 ttt -メル、 uuu -メル、 vvv -メル、 www -メル、 xxx -メル、 yyy -メル、 zzz -メル、 aaa -メル、 bbb -メル、 ccc -メル、 ddd -メル、 eee -メル、 fff -メル、 ggg -メル、 hhh -メル、 iii -メル、 jjj -メル、 kkk -メル、 lll -メル、 mmm -メル、 nnn -メル、 ooo -メル、 ppp -メル、 qqq -メル、 rrr -メル、 sss -メル、 ttt -メル、 uuu -メル、 vvv -メル、 www -メル、 xxx -メル、 yyy -メル、 zzz -メル、 aaa -メル、 bbb -メル、 ccc -メル、 ddd -メル、 eee -メル、 fff -メル、 ggg -メル、 hhh -メル、 iii -メル、 jjj -メル、 kkk -メル、 lll -メル、 mmm -メル、 nnn -メル、 ooo -メル、 ppp -メル、 qqq -メル、 rrr -メル、 sss -メル、 ttt -メル、 uuu -メル、 vvv -メル、 www -メル、 xxx -メル、 yyy -メル、 zzz -メル、 aaa -メル、 bbb -メル、 ccc -メル、 ddd -メル、 eee -メル、 fff -メル、 ggg -メル、 hhh -メル、 iii -メル、 jjj -メル、 kkk -メル、 lll -メル、 mmm -メル、 nnn -メル、 ooo -メル、 ppp -メル、 qqq -メル、 rrr -メル、 sss -メル、 ttt -メル、 uuu -メル、 vvv -メル、 www -メル、 xxx -メル、 yyy -メル、 zzz -メル、 aaa -メル、 $bbb</$

特許請求の範囲

(1) 主成分の調湿粘度の値と、

(A) (i) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジ-カルボン酸又はその塩水物若しくはエステル、油酸ヒミン、アミド、イミド、オキサゾリン及びエステル又はその混合物、(ii) ポリアミンと塩酸結合して有する長鎖脂肪族炭化水素、(iii) 塩化水素の長鎖炭化水素置換フェノールを1～2、5モルのモノアルブダクト及び0、5モル比の有りアルキレンポリアミンと縮合させて生成されたマンニヒ縮合生成物、及び(A-4) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジ-カルボン酸又はその塩水物若しくはエステルを油化ヒドロカルビル置換しうるアミノフェノールと反応させて環状炭化水素置換されたアミド若しくはイミド-含有フェノール中環アダクトを生成させ、かつモル比の長鎖炭化水素置換されたアミド若しくはイミド-含有フェノール中環アダクトを1～2、5モルのモノアルブダクトに2及び0、5モル比のポリアミンと縮合させて生成されたマンニヒ縮合生成物及びその導出体から、上掲(i)、(ii)及び(iii)における環炭化水素置換炭素がC₆、C₇、C₈、たとえはC₆～C₈、セノオールの混合物であり、前記オールの置換基は、0、0～0、5、0、0の酸平均分子量を有する少なくとも1種の脂肪族の無酸素分枝鎖の少なくとも2重置換、

(目) 酸化防止上有効果の少なくとも一種の油溶性酸化防止剤と、

〔C〕ヒドロカルビル基がそれぞれ平均して少なくとも3個の炭素原子を有する少なくとも1種の油性性ジヒドロカルビルジエチルエステル物質とかなり、炭素数が6、位置異性体の全炭化水素分(SASH)レベル及び、 $0.1:1 \sim 0.2:1$ のSASH:無灰分炭化水素の重量比を特徴とする既述炭化水素の重量比を有するジヒドロカルビルジエチルエステル混合物。

(2) 油溶性酸化防止剤が油溶性フェノール化合物、油溶性硝化有機化合物、油溶性アミン酸化物禁止。油性性有極限設置、油溶性有機金属塩類、油溶性有機銅鹽類、油溶性有機ジチオ銅類及びその混合物よりなる群から選択される少なくとも一種からなる組成物に組み込まれる。

(3) 油溶性酸化防止剤が少なくとも1種の酸化されたアルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物からなり、少なくとも1個のヒドロキシ基と、1.00~2.50

とも1種の油溶性の顔料分散剤の10~40重量%と、

(H) 少なくとも1種の3~40質量%の油溶性酸化防止剤と、

(G) ヒドロカルビル基がそれぞれ平均して少なくとも1個の炭素原子を有する少なくとも1種の5～15重量%の油溶性ジヒドロカルビルジエチル化合物と

(D) 添加剤パッケージ濃度原液における全硝酸化炭分濃度 (S.A.M.) 及び消化
濃度原液における無灰分分散剤の濃度が諸試験区分分散剤の1/10に相当する0.01
~0.05重量百分のS.A.M.である0.01~0.05重量百分のペース剤は、
より高S.A.M.と特性とする添加剤パッケージ濃度原液。

(B) ① 煎薬液の固形物含有量を有する通常剤の燃料と割合せてディーゼルエンジンに使用するのに適した重質ディーゼルクランクケース潤滑油の性能向上させるに際し、0.1重量部未満の前記潤滑油における全硫酸化成分(5.4.2.5.1) レベルを、0.1~0.2の範囲に調整し、無灰分分散剤の調整比とを等しくし、潤滑油の全固形物含有量を調整すると共に、前記潤滑油に

(A7) (i) 最長炭化水素鎖に含まれるノ一及びノ二カルボン酸又はその脱水物若しくはその脱水物の油抽出物。アミド、イミド、チオエステル及びエステル又はその混合物；(ii) ポリアミンを直接結合して有する最長炭酸エステル水素。(11) モル比最長炭酸エステル水素鎖が二重結合を二つ含む。五員環のホルムアルデヒド及びピロ、五〜七員環のポリアルキレンポリアミンと結合させて生成されたマニニヒと結合生成物；及び(A4) 最長炭化水素鎖に含まれるノ一及びノ二カルボン酸又はその脱水物若しくはその脱水物を直接二下カルボン酸もしくは二重ノ一モノ二と反応させて最長炭化水素鎖に含まれたアミド二若しくはイミド一含有フェノール中間アダクトを生成させ、かつその炭化水素の最長炭化水素鎖に含まれたアミド二若しくはイミド一含有フェノール中間アダクトを二つ含む。五員環のホルムアルデヒド及びピロ、五〜七員環のポリアミンと結合させて生成されたマニニヒと結合生成物よりなる群から選択され、上記(i)、(ii)及び(iii)における最長炭化水素鎖がC₁〜C₂₀、たとえ好むとC₁〜C₂₀のオレフィンの混合物であり、前記オレフィンの置換性が1, 0.0〜0.9, 0.0の飽和平均分子数含有率より少くとも1倍の油溶性の無灰分崩散剤の少なくとも二種類を含む。

- (B) 酸化防止上有効量の少なくとも1種の油溶性酸化防止剤と、
- (C) ヒドロカルビル基がそれぞれ平均して少なくとも3個の炭素原子を有する少なくとも1種の油溶性ジヒドロカルビルジチオ炭酸物質とを含有することを特徴とする重質ディーゼルラングークス潤滑油の製造方法。
- (B) 本潤滑油含有成分仕様に合致するに類似した重質ディーゼル潤滑油を製造するに際し、0.5重量%未満の前記潤滑油に於ける金属化成分(SAS)レベルと0.01~0.2:1のSAS:H;無灰分濃度の重量比とを有するよう潤滑油の含有量を調整すると共に、前記潤滑油には
- (A) (i) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジ-カルボン酸又はその加水分解物、若しくはエステル、アミド、イミド、オキサゾリン及びエステル又はその混合物；(ii) ポリアミンを直接結合して有する長鎖炭化水素置換フェノールを1~2、5モルのホルムアルデヒド及び0.5~2モルのポリアルキレンポリアミンと結合させて生成されたマンニツト結合生成物；及び(iii) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジ-カルボン酸又はその加水分解物若しくはエステルを適宜ヒドロカルビル置換しうるアミノフェノールと反応させて長鎖炭化水素置換されたアミド若しくはイミド-含有フェノール中間アダクトを生成させ、かつモル比率の長鎖炭化水素置換されたアミド若しくはイミド-含有フェノール中間アダクトを1~2、5モルのホルムアルデヒド及び0.5~2モルのポリアミンと結合させて生成されたマンニツト結合生成物よりなる群から選択され、上記(i)、(ii)及び(iii)における長鎖炭化水素置換がC₁₀~C₂₀、たとえばC₁₂~C₁₈、モノオレフィンの混合物であり、前記オレフィン混合物が1.000~5.000の数平均分子量を有する少なくとも1種の油溶性の無灰分濃度の少なくとも2重量%と、
- (B) 酸化防止上有効量の少なくとも1種の油溶性酸化防止剤と、
- (C) ヒドロカルビル基がそれぞれ平均して少なくとも3個の炭素原子を有する少なくとも1種の油溶性ジヒドロカルビルジチオ炭酸物質とを含有することを特徴とする重質ディーゼルラングークス潤滑油の製造方法。
- (10) 潤滑油ラングークスと少なくとも1種の炭質トップランドピストン

とを有したディーゼルエンジンにおいて、前記ラングークスには潤滑油有効量の潤滑油組成を含有せしめ、前記潤滑油組成物は潤滑油の主要の油と、

- (A) (i) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジ-カルボン酸又はその加水分解物若しくはエステル、アミド、イミド、オキサゾリン及びエステル又はその混合物；(ii) ポリアミンを直接結合して有する長鎖炭化水素置換フェノールを1~2、5モルのホルムアルデヒド及び0.5~2モルのポリアルキレンポリアミンと結合させて生成されたマンニツト結合生成物；及び(iii) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジ-カルボン酸又はその加水分解物若しくはエステルを適宜ヒドロカルビル置換しうるアミノフェノールと反応させて長鎖炭化水素置換されたアミド若しくはイミド-含有フェノール中間アダクトを生成させ、かつモル比率の長鎖炭化水素置換されたアミド若しくはイミド-含有フェノール中間アダクトを1~2、5モルのホルムアルデヒド及び0.5~2モルのポリアミンと結合させて生成されたマンニツト結合生成物よりなる群から選択され、上記(i)、(ii)及び(iii)における長鎖炭化水素置換がC₁₀~C₂₀、たとえばC₁₂~C₁₈、モノオレフィンの混合物であり、前記オレフィン混合物が1.000~5.000の数平均分子量を有する少なくとも1種の油溶性の無灰分濃度の少なくとも2重量%と、

(B) 酸化防止上有効量の少なくとも1種の油溶性酸化防止剤と、

- (C) ヒドロカルビル基がそれぞれ平均して少なくとも3個の炭素原子を有する少なくとも1種の油溶性ジヒドロカルビルジチオ炭酸物質とを含有することを特徴とする重質ディーゼルエンジン。